



Temporalité des transferts de nutriments dans les bassins versants à algues vertes

Jean Causse

► To cite this version:

Jean Causse. Temporalité des transferts de nutriments dans les bassins versants à algues vertes. Médecine humaine et pathologie. Université de Rennes, 2015. Français. NNT : 2015REN1B012 . tel-01215950

HAL Id: tel-01215950

<https://theses.hal.science/tel-01215950>

Submitted on 15 Oct 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE / UNIVERSITÉ DE RENNES 1
sous le sceau de l'Université Européenne de Bretagne

pour le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1

Mention : Biologie et Sciences de la Santé

Ecole doctorale Vie-Agro-Santé

présentée par

Jean Causse

Préparée dans le cadre du Réseau Doctoral en Santé Publique au
Laboratoire d'Etude et de Recherche en Environnement et Santé
Ecole des Hautes Etudes en Santé Publique

Temporalité des transferts de nutriments dans les bassins versants à algues vertes

**Thèse soutenue à Rennes
le 30 juin 2015**

devant le jury composé de :

Valérie MESNAGE

Maître de conférences, Université de Rouen /
rapporteur

Philippe AMIOTTE-SUCHET

Maître de conférences, Université de Bourgogne /
rapporteur

Hélène BLANCHOU

Maître de conférences, EPHE Paris / *examineur*

Catherine GRIMALDI

Directeur de Recherche, INRA Rennes /
examineur

Catherine GONZALEZ

Professeur, Ecole des Mines d'Alès / *examineur*

Wolfgang LUDWIG

Professeur, Université de Perpignan / *examineur*

Olivier THOMAS

Professeur émérite, EHESP Rennes / *directeur de
thèse*

Estelle BAURES

Ingénieur de Recherche, EHESP Rennes / *co-
directeur de thèse*

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé sous la direction d'Olivier Thomas, Professeur émérite de l'Ecole des Hautes Etudes en Santé Publique et épicier à l'Epicerie de Brocéliande. Je le remercie pour son soutien et ses encouragements, particulièrement dans la dernière ligne droite, ainsi que pour sa vision globale des résultats et des enjeux de ce travail.

Merci à Estelle Baurès, Ingénieur de recherche au LERES, qui a codirigé ce travail, pour ses conseils sur la forme et la structure de mes documents et présentations.

Merci à Yoann Mery, chargé de mission à Coop de France Ouest, pour son encadrement, ses conseils et pour l'ouverture qu'il m'a apporté, notamment les discussions autour des modes de production agricoles, de la gestion de l'eau, des vers dans les brocolis...

Je remercie Olivier, Estelle et Yoann pour m'avoir fait confiance et m'avoir laissé une liberté de décision importante dans le développement du projet, le choix des expérimentations, et l'analyse des résultats pendant ces trois ans.

Merci à Aude-Valérie Jung, enseignant-chercheur à l'Ecole des Métiers de l'Environnement pour son soutien et son aide, particulièrement son travail sur les articles soumis.

Merci à Marie-Florence Thomas, enseignant-chercheur à l'Ecole des Hautes Etudes en Santé Publique, fraîchement débarquée au LERES, pour son aide dans la phase finale de ce mémoire et notamment son apport sur les spectres, les STEP et la nature du carbone.

Merci à Valérie Mesnage et Philippe Amiotte-Suchet pour avoir accepté de relire et commenter ce mémoire. Merci à Catherine Grimaldi, Hélène Blanchoud, Catherine Gonzalez, et Wolfgang Ludwig pour avoir accepté d'évaluer ce travail en tant qu'examineurs.

Merci à Gilles Billen, Julien Tournebize, Sylvain Ballu et Jacques Baudry d'avoir accepté de faire partie de mon comité de thèse et d'avoir émis des critiques constructives qui m'ont permis d'avancer dans mes réflexions et de modifier certains points, y compris le titre de cette thèse !

Cette thèse a été financée par l'Agence de l'Eau Loire-Bretagne, le Conseil Régional de Bretagne, l'Association Nationale de la Recherche et de la Technologie, Coop de France Ouest et l'Ecole des Hautes Etudes en Santé Publique. A ce titre, je remercie tous les représentants de ces structures qui font partie du comité de pilotage du projet : Philippe Seguin, Sylvie

Detoc, Catherine Yerles, Matthieu Deldicque, Elvis Denieul, Michel Eledjam, Vincent Têtu, Wilfrid Messiez, Bruno Lebreton, Michel Guerneve Céline Quélo, Françoise Lidou, Jacques Fourmy, Aude Witten et Florence Massa.

Merci à Philippe Quenel, directeur du LERES, pour l'intérêt qu'il a apporté à mon travail et aux suites éventuelles. Merci de ses remarques constructives sur la présentation de mes résultats.

Merci au Réseau doctoral en Santé Publique, pour m'avoir permis de suivre certaines formations et partir en conférence internationale en Novembre dernier.

Merci à Gilles, Josette, Olivier et Emma pour leur aide sur l'article « fécal » de mon Master 2, qui vient enfin (!) d'être accepté ! Merci de m'avoir donné le goût de la recherche et de m'avoir toujours soutenu malgré mon désespoir face au système et à certaines critiques déprimantes !

Merci à Elvis Denieul et Michel Eledjam sur le bassin versant du Frémur et Vincent Têtu et Céline Quélo sur le bassin versant de l'Ic pour leur aide et leurs conseils, même si j'aurai aimé avoir plus de temps pour échanger sur les différents résultats. Un merci particulier à Elvis pour son aide sur le terrain.

Merci à Guy Charpentier pour les données des stations hydrologiques de l'Ic et du Frémur, ainsi que pour son coup de perceuse salvateur !

Merci à Joseph Gautier et Nicolas Ponsart qui ont accepté l'installation des stations de prélèvement automatique à proximité de leurs parcelles.

Un immense merci à Michel et Françoise Frostin, qui ont accepté de fournir l'électricité à l'analyseur UV, à l'heure où d'autres usaient d'une certaine mauvaise foi... Merci de m'avoir aidé pour l'installation du matériel, conseillé pour la solution électrique (il fallait éviter de faire sauter un mouton au passage...), et pour avoir partagé vos idées, votre cidre et vos rillettes !

Merci à Bertrand Convers, Pauline Goret, Marie-Claude Charlet, Sebastien Dantec, Aristide Prunier, Benoît Lebreton, Aude Jaouen, Edith Fonteneau, Morgane Destouesse, Gaëlle Le Quellenec, Daniel Soulabaille, Agnès Guy, Sylvie Guitton, Vincent Despax, Benoît Ribardièrre, Jean-Marc Le Gallic et Franck Baraer pour les différentes données fournies et utilisées dans ce mémoire.

Merci à Francois Oehler pour m'avoir accordé du temps pour m'expliquer les secrets des « Boosted Regression Trees », même si je n'ai pas eu assez de temps pour utiliser cet outil révolutionnaire !

Merci à tout le personnel du LERES qui a contribué à ce travail : Dominique pour les nombreuses extractions « toutes fraîches » de Solabo ; Véronique pour tous les problèmes administratifs à régler ; Eve pour la validation de mes nombreux ordres de missions dans le 22 ; Fleur pour son aide sur le budget ainsi que lors des nombreuses aventures liées au matériel qui se sont succédées ! ; Chandara pour les commandes de matériel (1 boulon = 1 ligne de commande...) ; Melinda, Nathalie et Sylvie pour l'enregistrement des échantillons (dans l'intuitif solabo) ; aux « arsouilles » pour la bonne humeur !

Merci à toute l'équipe du pôle chimie du LERES, en particulier Françoise, Eric, Cécile, Laurine, Kevin, Aurélien et Mari-Vorgan pour l'analyse de mes nombreux échantillons, en arrivage imprévu et resserré ! Merci à Françoise de m'avoir formé sur l'analyse des spectres, du carbone et des MES, que j'ai pu répéter des milliers de fois pendant cette thèse !

Merci au pôle terrain et notamment à Emilie Surget pour son aide dans la préparation du matériel et la gestion des voitures, notamment pour négocier le double des clés de la fiesta dans un moment critique ! Merci à Mathieu Alain pour son aide lors de la campagne de repérage sur le Frémur et à Julien Gastine pour avoir accepté de faire un détour pour mon analyseur quand j'étais loin...

Merci à Virginie Allaire-Arrivée et à toute l'équipe de CDFO pour m'avoir accueilli et m'avoir un peu fait découvrir le monde agricole, bien que de nombreuses notions me restent encore obscures ! Merci également d'avoir accepté de cofinancer mon voyage pour la conférence internationale. Merci à Danielle, Anna et Olivier pour leur aide administrative et à Pierre pour les soucis techniques et les quelques bœufs musicaux.

Merci à Florence, pour son aide lors des campagnes de l'été 2013, sur le terrain et en laboratoire. J'étais surveillé de près pour ne rien oublier ! Je garde un très bon souvenir de ces campagnes, où en plus, il faisait beau... Et les données récoltées ont même servi !

Merci à Lindy pour son aide en laboratoire et son travail sur les données de fertilisation, même si ça n'a pas été facile à tout point de vue.

Merci à tous les stagiaires de la première année notamment Anne et Baptiste (ça fait un moment qu'on n'a pas mis Eddy dans le bureau !), Guillaume (et ce long retour de soirée jusqu'à revenir au point de départ pour se ravitailler...) pour les belotes du midi et les soirées à chanter et danser. Merci à Anne et Baptiste pour l'invitation dans le Sud avec Steph et Antho !

Merci à Steph pour les bons moments passés dans, le bureau, en pause ou sur le terrain, à écouter René Grolier dans le 22 ou se prendre la flotte de l'enfer le long de la Vilaine, mais surtout les moments passés au bar, chez toi (Arnaud à la vaisselle !) ou à la ville sauvage avec Max, Tati, Beubeu !

Merci à la deuxième fournée de stagiaires, non des moindres avec l'équipe de foot de l'enfer alias Laura (cap'tain lauraaaa Boschaaaat), Maxime (sacré danseur), Manu (apéro ?) et Vincent (« j'ai attrapé un coup de soleil »), Lise (tu la veux ta thèse hein ?), Florence (alors comme ça mes échecs ne t'étonnent plus ?), Hugo (alleeez les gars une p'tite bière quoi !) et Stephan (qui est le plus lent de nous deux ? « Change rien ! »).

Merci à toutes les arsouilles du midi, Laurine (on attend ton show à l'Amirauté !), Virginie (attention, transformation en soirée !), Antho (les blagues du midi, les pauses Ouest-France, les tennis pour perdre la bidoche...), Cécile (l'amie des poneys !), Jérôme (patriarche !), Maud (beaucoup trop motivée pour les « formations » !), Pauline (bon on était plus trop sociables au moment où tu es arrivée...) et tous les autres.... Merci à Adé pour tous les liens youtube de vidéos kitch de Joe Dassin, Dschinghis Khan, Two Man Sound... qui remettent la pêche dans les moments de perdition, et pour les super « booms » !

Merci à Stephan, Anne, Camille, Nathan et Jojo pour les soirées à la coloc et les fameux jeux ou Stephan est sûr de gagner puisqu'il est seul à connaître les règles... La virée à Limoges pour voir Stephan couronné docteur en abeilles était bien sympa !

Merci à tous les membres émérites, honoraires, ou simples laqués du comité pédagogique de l'échec j'ai nommé Adé, Stephan (je vais bientôt répondre à ton mail !), NicoB et Arnaud. Longue vie au comité, à ses traditionnels barbeucs et sa gazette désormais célèbre ! En tant qu'éditeur-en-chef de la prochaine, je promets une avalanche d'échecs de grande classe, attention le reviewing sera très sévère !

Merci à Gillou, le dj « basé à New-York » et ses deux playlists qui tournent en boucle pour les innombrables soirées terminées au dejazey, et à surtout à tous les habitués de ce rendez-vous !

Merci à toute la bande des « joueurs de pipeau » alias An'maury (ses blagues, ses roses, son mulet...), Arnaud (cf. plus loin !), Gaétan (l'ingénieur du son gothique officiel des pocrasses !), Gwen (son talent d'arrangeuse, ses déguisements de tchernobyl...), Joseph (non, Limoges ça ne fait pas rêver !), Marion (sa marinière, son amour des cuissardes, ses lessives=je te dois beaucoup de choses...), Nathan (propriétaires et guitaristes tous les deux !) Pauline (bon je t'ai pas beaucoup vu en cuissardes à Lamballe), Quentin (ses faux pronostics sur St Etienne...) avec qui j'ai passé tellement de bons moments (j'ai mis par ordre alphabétique pour pas faire de jaloux haha !). Ce voyage en Irlande me tarde « comme l'enfer » ! Merci aux pocrasses pour ces moments musicaux qui vont bientôt aboutir, si tout va bien, à notre premier concert dans un pmu ! Marie-No n'a qu'à bien se tenir...

Marie-No, tant qu'on en parle ! Merci pour la poésie qu'on a pu trouver après le boulot autour du petit verre de blanc de l'Amirauté, merci de nous faire rêver quotidiennement.

Merci à Arnaud.... alors là j'ai fait une spéciale, mais il me faudrait encore quelques pages normalement, pour dire à quel point son aide sur le terrain a d'abord été très importante, à la fois pour le boulot et pour le moral ! Ceci-dit le retour sur investissement n'a pas été mince : percer des poubelles à 22h un vendredi soir sur les bords du Frémur, enfiler une paire de cuissarde trop grande tôt le matin, à la frontale, découvrir Pléboulle, le café de la forge et Le Vieux Grément, le gynéco de Lamballe qui recoud les fronts ouverts un jour férié, les aventures de batteries/clés/analyseurs/sondes/etc..... ! Beaucoup trop de choses sachant qu'il me reste quelques minutes avant l'impression et l'envoi du manuscrit. Merci pour tous les moments de craquages dans le bureau, uniques, j'espère qu'on aura l'occasion, d'une manière ou d'une autre de rebosser ensemble !

Merci à tous les amis de Rodez et Toulouse que je n'ai pu voir qu'assez rarement ces derniers temps,... Merci à tous les copains de la grange pour ces moments passés dans la joie de vivre à poser des lambourdes pendant les vacances de Noël. Ce réveillon autour d'un poêle à faire de l'exorcisme sur notre beau plancher tout neuf restera gravé dans la mémoire de Lissarfol pour des générations et des générations...

Merci à Thomas pour m'avoir hébergé pas mal de fois lors de mes venues à Paris, pour m'avoir fait découvrir l'accueil du sénat, pour les discussions autour des peines de cœur... Merci à Samuel pour les sessions sportives (même si je me suis défilé ces derniers temps !), pour les discussions, pour ton intérêt pour ce que je fais ! Merci à Jb pour ta venue en Bretagne, cette virée dans le Morbihan était parfaite, juste ce qu'il fallait de bonne vieille France avant ton départ à Bali ! Bon la prochaine fois on misera sur les bons chevaux...

Merci à Adrien (prépare toi à prendre cher à Fifa !), David (bientôt naturalisé Aveyronnais ?!), Anne-so (qui tient la culotte ?), Arnaud (au bout du monde !) pour être venu me voir en terre bretonne et pour les traditionnelles baroudes annuelles ! Merci spécial à Adrien pour les longues conversions téléphoniques. Tu vois, je n'ai pas fait que « tâter le cul des vaches » pendant 3 ans !

Merci à Anaëlle pour avoir rendu cette fin de thèse bien plus agréable que je ne l'imaginais... Merci pour ton soutien, pour les bœufs musicaux du Barouf qui vont devenir, je suis sûr des morceaux de l'enfer, pour les virées, et tout ce qu'on a vécu ces derniers mois !

Merci à ma famille pour leur soutien moral tout au long de cette thèse, à Justine pour son dessin il y a quelques jours, à mes parents pour m'avoir fourni en chocolat et saucisson sur la toute fin de la rédaction ! J'ai particulièrement apprécié l'innocente boîte de smarties où l'on voit un pingouin qui tente de sauter d'un bout de banquise à l'autre, avec l'inscription « Tu peux le faire ! ».

Valorisation

Publications

- **Causse J.**, Baurès E., Thomas O., Jung A. V. A versatile monitoring approach using UV second derivative for the assessment of spatio-temporal variability of nutrient export in a watershed. Soumis à Environmental Monitoring and Assessment (mai 2015).
- **Causse J.**, Baurès E., Mery Y., Jung A. V., Thomas O. Variability of N exportation in water from plot to watershed: a review (2015). Critical Reviews in Environmental Science and Technology, *in press*. DOI:10.1080/10643389.2015.1010432.
- Thomas O., Baurès E., Louyer M.V., **Causse J.**, Piel S., Jung A. V., Thomas M.F. (2014). Revealing organic carbon - nitrate relationship in water from UV spectrum. Chemosphere, 107, 115–120.

Communications orales

- **Causse J.**, Thomas O., Mery Y., Jung A. V., Baurès E. Impact of heavy rainfalls on global nutrients export during the fertilization period in a coastal agricultural watershed. Rencontres du Réseau doctoral en Santé Publique, Rennes, 9 avril 2015.
- **Causse J.** La coopération entre les acteurs du territoire et les scientifiques au service de la qualité de l'eau : améliorer la lutte contre les marées vertes. Rencontres de l'eau, Rennes, 28 février 2015.
- **Causse J.**, Thomas O., Mery Y., Jung A. V., Baurès E. ; Impact of heavy rainfalls on global nutrients export during the fertilization period in a coastal agricultural watershed ; 21st century watershed technology conference, Hamilton, Nouvelle-Zélande, 3 au 6 novembre 2014.
- **Causse J.**, Mery Y., Baurès E., Thomas O. La relation Nitrate/Carbone dans les eaux de surface et l'importance des autres formes de l'azote lors des « périodes à risque ». Les nitrates dans les eaux en 2014. Colloque de l'ASEES, Lyon, 22 et 23 mai 2014.
- **Causse J.**, Mery Y., Baurès E., Thomas O. Impact des facteurs secondaires sur l'export de nutriments dans les bassins versants à algues vertes. Séminaire Recherche du LERES, Rennes, 6 décembre 2013.

- **Causse J.**, Mery Y., Baurès E., Thomas O. Impact des facteurs secondaires sur l'export de nutriments dans les bassins versants à algues vertes. Séminaire Recherche du LERES, Rennes, 7 décembre 2012.

Communications par affiche

- **Causse J.**, Thomas O., Jung A. V., Baurès E. ; Lutte contre les marées vertes : améliorer le diagnostic. Les Rencontres de la Transition Écologique en Bretagne, Rennes, 29 janvier 2014.
- **Causse J.**, Mery Y., Baurès E., Thomas O. ; Impact de facteurs secondaires sur l'export de nutriments dans les bassins versants à algues vertes. Rencontres-ateliers du CRESEB, Pleumeur-Bodou, 14 juin 2013.
- **Causse J.**, Thomas O., Baurès E. Green algae: a public health concern. Rencontres scientifiques du réseau doctoral de l'EHESP, Paris, 16 avril 2013.

Autres Communications

Rencontres/Partenaires

- Comité de pilotage, Ploufragan, 3 sept. 2012, 11 septembre 2013, 30 septembre 2014
- OSUR, Rennes, 4 mars 2014
- Chambre d'agriculture des Côtes d'Armor, Plérin, 31 mars 2014
- Météo France, Rennes, 11 juin 2013

Présentations locales

- Comité Professionnel Agricole, Matignon, 16 décembre 2013
- Bureau de la Commission Locale de l'Eau (Frémur), Pléven, 18 février 2013
- Bureau de la Commission Locale de l'Eau (Ic), Saint-Brieuc, 16 novembre 2012

Communications internes

- Réunion interne de Coop de France Ouest, 1 décembre 2014
- Commission Environnement de Coop de France Ouest, 19 juin 2014
- Conseil d'administration Coop de France Ouest, 23 janvier 2014, 3 décembre 2014
- Unité MET (LERES), 13 juillet 2012, +8 mars 2013, 12 juillet 2013, 14 mars 2014

Table des matières

Introduction	3
1 Contexte et état de l'art	9
1.1 Contexte	9
1.2 Etat de l'art	10
1.2.1 Variabilité de l'export d'azote dans les eaux de surface	10
1.2.2 Variabilité de l'export de carbone dans les eaux de surface	34
1.2.3 Variabilité de l'export de phosphore dans les eaux de surface	40
1.3 Synthèse et objectifs de la thèse	45
2 Matériels et méthodes	51
2.1 Méthodologie générale	51
2.2 Sites d'étude	52
2.2.1 Sélection des sites d'étude	52
2.2.2 Caractéristiques générales	54
2.2.3 Contexte des expérimentations	56
2.3 Expérimentations	58
2.3.1 Méthodologie expérimentale	58
2.3.2 Choix des points de prélèvement	59
2.3.3 Mesures in situ et prélèvements	61
2.3.4 Analyses en laboratoire	63
2.4 Recueil et traitement des données existantes	64
2.4.1 Données « permanentes »	64
2.4.2 Données à variabilité intra-annuelle	69
2.5 Exploitation des données expérimentales	76
2.5.1 Exploitation des spectres UV	76
2.5.2 Exploitation des autres données expérimentales	80
3 Caractérisation des bassins versants, variabilité des pressions anthropiques sur le territoire et évolution de la qualité de l'eau	89
3.1 Caractéristiques des bassins versants et variabilité des pressions anthropiques sur le territoire	90
3.1.1 Caractéristiques hydromorphologiques des stations	90
3.1.2 Pratiques agricoles	91

3.1.3	Assainissement	97
3.2	Eléments d'hydrologie	99
3.2.1	Définition du temps de pluie et conditions hydrométéorologiques des expérimentations	99
3.2.2	Estimation de la part d'eau « nouvelle » dans le débit cours d'eau	100
3.3	Apport de la spectrophotométrie UV	102
3.3.1	Estimation des concentrations en NO ₃ -N, COD et COT	102
3.3.2	Indices UV	104
3.3.3	Apport de la mesure UV haute fréquence	105
3.4	Qualité de l'eau	107
3.4.1	Caractéristiques globales	107
3.4.2	Evolution temporelle par stations pendant l'été 2013 (mai-août)	110
3.4.3	Impact des rejets de STEP	121
3.4.4	Evolution spatiale pendant l'été 2013 (mai-août)	125
3.4.5	Influence de la pluie pendant la période mai 2013 - mai 2014	128
3.4.6	Relations générales entre les paramètres	141
3.5	Conclusion	143
4	<i>Les transferts rapides : une contribution importante ?</i>	147
4.1	Typologie des événements de crue	147
4.2	Dynamique des nutriments en crue	154
4.2.1	Evolution des concentrations en nutriments dissous et particuliers	154
4.2.2	Exceptions aux tendances générales observées	164
4.2.3	Concentrations maximales	165
4.3	Relations générales entre nutriments	168
4.3.1	Relations entre les différentes formes de nutriment	168
4.3.2	Prélèvements automatiques vs campagnes de prélèvement ponctuels	169
4.3.3	Relation entre le carbone organique dissous et les nitrates	171
4.4	Suivi haute fréquence : dynamique des nitrates en crue	173
4.5	Impact des crues sur les flux de nutriments	176
4.6	Contribution au transport solide	181
4.7	Conclusion	186
5	<i>Recommandations</i>	191
6	<i>Conclusion et perspectives</i>	197
	Références	201

Liste des tableaux

Tableau 1 L'export d'azote et ses facteurs	18
Tableau 2 Principaux facteurs naturels et environnementaux favorisant l'export de carbone	37
Tableau 3 Critères sélectifs des sites d'étude	53
Tableau 4 Méthodologie expérimentale de l'étude	58
Tableau 5 Analyse des paramètres en laboratoire	63
Tableau 6 Indices pour la caractérisation hydromorphologique des bassins versants	64
Tableau 7 Caractéristiques des stations d'épuration sur le bassin versant du Frémur	68
Tableau 8 Informations des cahiers de fertilisation utilisées dans cette étude	71
Tableau 9 Caractéristiques hydromorphologiques des bassins versants de l'Ic et du Frémur	90
Tableau 10 Pratiques moyennes de fertilisation sur chaque culture sur les BV de l'Ic et du Frémur	94
Tableau 11 Types de fertilisants organiques épandus sur les parcelles agricoles	94
Tableau 12 Estimation de l'export de nutriment pour chaque STEP de l'Ic et du Frémur	98
Tableau 13 Statistiques globales sur les paramètres analysés (Mai 2013 – Mai 2014)	108
Tableau 14 Paramètres analysés concernés par l'arrêté du 11 janvier 2007	109
Tableau 15 Points "exceptionnels" par rapport aux tendances générales observées	132
Tableau 16 Influence des STEP sur les stations aval	133
Tableau 17 Données hydrométéorologiques des crues échantillonnées (Février-Juin 2014)	152
Tableau 18 Tendances générales du sens des hystérésis observé lors des crues	163
Tableau 19 Ordre décroissant des concentrations maximales en nutriments particuliers lors des crues	166
Tableau 20 Maximum des paramètres échantillonnés lors des crues	167

Liste des figures

Figure 1 Classification des types de sources d'azote	14
Figure 2 Echelles de temps d'influences sur l'export d'azote	26
Figure 3 Etapes nécessaires à l'évaluation de la variabilité spatio-temporelle de l'export de nutriments	46
Figure 4 Radars des 3 type d'expérimentations	47
Figure 5 Méthodologie générale	52

Figure 6 BV de Bretagne et BV concernés par le Plan de lutte contre les Algues Vertes	52
Figure 7 Situation géographique et hydrographie du bassin versant de l'Ic	54
Figure 8 Situation géographique et hydrographie du bassin versant du Frémur	55
Figure 9 Pluviométrie annuelle moyenne en Bretagne	56
Figure 10 Cumuls mensuels historiques de précipitations et lors des 2 années d'expérimentation	57
Figure 11 Points de prélèvements sur le bassin versant de l'Ic	59
Figure 12 Points de prélèvements sur le bassin versant du Frémur	60
Figure 13 Pédologie et hydromorphie sur les BV de l'Ic et du Frémur	66
Figure 14 Occupation du sol des bassins versant de l'Ic et du Frémur	67
Figure 15 Estimation de la répartition des habitations en assainissement collectif et non collectif	69
Figure 16 Procédure utilisée afin d'estimer les pratiques de fertilisation sur tout le bassin versant	71
Figure 17 Données disponibles à partir des cahiers de fertilisation de 3 grandes coopératives	72
Figure 18 Comparaison des pourcentages de cultures (cahiers de fertilisation versus RPG)	73
Figure 19 Exemple de spectre brut	77
Figure 20 Exemple de spectres normés	78
Figure 21 Exemple de dérivée seconde d'un spectre	80
Figure 22 Débits aux stations AF6, AG4 et F9 de Février à Juin 2014 et zoom sur le mois d'avril	82
Figure 23 Evolution de la conductivité électrique de Février à Juin 2014 sur le sous bassin versant AG4	84
Figure 24 Exemple de séparation d'hydrogramme par la méthode de la conductivité électrique	85
Figure 25 Courbe hypsométrique de l'Ic	91
Figure 26 Courbe hypsométrique du Frémur	91
Figure 27 Pourcentages de chaque culture en 2014 sur les BV de l'Ic et du Frémur	92
Figure 28 Rotations des cultures sur le BV du Frémur	92
Figure 29 Quantité de fertilisants azotés épandues sur chaque cultures	96
Figure 30 Définition du temps de pluie et proportion temps sec/temps de pluie	99
Figure 31 Caractéristiques hydrométéorologiques des campagnes de prélèvements	100
Figure 32 Comparaison des valeurs modélisées et estimées de Fn_{tot}	101
Figure 33 Estimation de la contribution journalière d'eau nouvelle sur le BV du Frémur	102
Figure 34 Comparaison des concentrations en NO_3-N , COD et COT prédites et mesurées	103
Figure 35 Exemples de Dérivée Seconde de l'Absorbance de spectres analysés	104

Figure 36 Monitoring haute fréquence du 19 au 31 mars 2014 à la station F9	106
Figure 37 Evolutions des concentrations en $\text{NO}_3\text{-N}$ et en COD sur les stations de l'Ic	112
Figure 38 Evolutions des concentrations en $\text{NO}_3\text{-N}$ et en COD sur les stations du Frémur	113
Figure 39 Exemple de station du Groupe 1a	114
Figure 40 Exemple de station du Groupe 1b	114
Figure 41 Exemple de station du Groupe 2a	115
Figure 42 Exemple de station du Groupe 2b	115
Figure 43 Différences de pentes moyennes du cours d'eau entre les groupes 1 et 2	118
Figure 44 Effet de la zone humide sur la qualité de l'eau du sous-BV AIEt	120
Figure 45 Impact de la STEP de Binic sur la qualité de l'eau pendant l'été 2013	123
Figure 46 Profils types d'évolution des concentrations en $\text{NO}_3\text{-N}$ et COD	124
Figure 47 Evolution spatiale des concentrations en $\text{NO}_3\text{-N}$ et en COD par temps sec	127
Figure 48 Relation entre le COD et le COT, $\text{NO}_3\text{-N}$ et NT, et $\text{PO}_4\text{-P}$ et PT (temps sec, décru)	129
Figure 49 Box plot des concentrations en nutriments sur les stations de prélèvement de l'Ic et du Frémur	130
Figure 50 Box plot des concentrations en nutriments sur les stations de l'Ic et du Frémur	131
Figure 51 Comparaison des concentrations en $\text{NO}_3\text{-N}$ et COD : sec vs pluie	136
Figure 52 Comparaison de l'indice DSA_{270} entre les groupe 1 et 2 par temps sec	140
Figure 53 Comparaison de l'indice DSA_{280} entre les groupe 1 et 2 et les stations AIEt, AF3 et I12	141
Figure 54 Dérivée seconde des spectres de toutes les campagnes de prélèvement sur le BV de l'Ic	138
Figure 55 Dérivée seconde des spectres de toutes les campagnes de prélèvement sur le BV du Frémur	139
Figure 56 Matrices de corrélation globales sur l'Ic et le Frémur par temps sec et par temps de pluie	142
Figure 57 Crues échantillonnées pendant la période de fertilisation printanière 2014	148
Figure 58 ACP sur les données météorologiques et hydrologiques	151
Figure 59 Contributions de l'eau "ancienne" et de l'eau "nouvelle" au débit total à AG4	153
Figure 60 Evolution des concentrations en $\text{NO}_3\text{-N}$ en fonction du débit à AF6, AG4 et F9	156
Figure 61 Evolution des concentrations en COD en fonction du débit à AF6, AG4 et F9	157
Figure 62 Evolution des concentrations en COP en fonction du débit à AF6, AG4 et F9	158
Figure 63 Evolution des concentrations en $\text{NO}_3\text{-N}$ en fonction de Fn à AF6, AG4 et F9	160
Figure 64 Evolution des concentrations en COD en fonction de Fn à AF6, AG4 et F9	161
Figure 65 Evolution des concentrations en COP en fonction de Fn à AF6, AG4 et F9	162

Figure 66 Matrices de corrélation entre les concentrations en nutriments à AF6, AG4 et F9	168
Figure 67 Relations entre les concentrations en $\text{NO}_3\text{-N}$ et en COD à AF6, AG4 et F9	170
Figure 68 Relations entre les concentrations en $\text{NO}_3\text{-N}$ normé et en COD normé à AF6, AG4 et F9	171
Figure 69 Evolution des concentrations en $\text{NO}_3\text{-N}$ à F9 lors des crues de forte importance	173
Figure 70 Abattement des concentrations en $\text{NO}_3\text{-N}$ à F9 en fonction du débit maximum de crue	174
Figure 71 Exemples de crues à débit modéré et fort débit et schéma conceptuel associé	175
Figure 72 Relations entre nutriments dissous, particuliers et totaux à AF6, AG4 et F9	176
Figure 73 Flux absolus spécifiques de nutriments à AF6, AG4 et F9	178
Figure 74 Flux relatifs de nutriments à AF6, AG4 et F9	180
Figure 75 Spectres bruts à AF6	182
Figure 76 Spectres normés à AF6	183
Figure 77 Evolution des coefficients de MES et de colloïdes à AF6	184

Liste des annexes

Annexe 1 Calage du filtre récursif d'Eckhardt sur les données de conductivité électrique	230
Annexe 2 Statistiques (prélèvements ponctuels, temps sec)	232
Annexe 3 Statistiques (prélèvements ponctuels, temps de pluie)	236
Annexe 4 Ordre des concentrations maximales (prélèvements automatiques en crue)	240
Annexe 5 Sens des hystérésis pendant les crues de Février-Juin 2014	241
Annexe 6 Application des données de fertilisation 2013 à la période d'expérimentation 2014	242
Annexe 7 Fertilisation journalière sur les bassins versants de l'Ic et du Frémur	243
Annexe 8 Données de base utilisées pour les calculs de flux de nutriments générés par les STEP	244
Annexe 9 Impact de la STEP d'Hénansal sur la qualité de l'eau à AF3	247

Liste des abréviations

Général

AC	Assainissement Collectif
ACP	Analyse en Composantes Principales
ANC	Assainissement Non Collectif
API	Antecedent Precipitation Index
BD	Banque de Données
BV	Bassin Versant
C	Carbone
CCPM	Communauté de Communes du Pays de Matignon
CG 22	Conseil Général des Côtes d'Armor
CIPAN	Culture Intermédiaire Piège à Nitrates
CSA	Critical Source Area
DDTM 22	Direction Départementale des Territoires et de la Mer des Côtes d'Armor
EH	Equivalent-Habitant
IGN	Institut Géographique National
N	Azote
P	Phosphore
SATESE	Syndicat d'Assistance Technique pour l'Épuration et le Suivi des Eaux
SAU	Surface Agricole Utile
SIG	Système d'Information Géographique
SMEGA	Syndicat Mixte Environnemental du Goëlo et de l'Argoat
SPANC	Services Publics d'Assainissement Non Collectif
STEP	STation d'EPuration des eaux usées
UV	Ultraviolet
VST	Variabilité Spatio-Temporelle

Qualité de l'eau

CE	Conductivité électrique
COD	Carbone Organique Dissous
COP	Carbone Organique Particulaire
COT	Carbone Organique Total

DSA	Dérivée Seconde de l'Absorbance
Fn	Fraction d'eau nouvelle
MO	Matière Organique
NH₄-N	Ammonium
NK	Azote Kjeldahl
NO₂-N	Nitrite
NO₃-N	Nitrate
N_{org}	Azote organique
NT	Azote Total
% O₂	Taux de saturation en oxygène
P_{24h}	Cumul de pluie dans les 24h précédentes
pH	Potentiel Hydrogène
PO₄-P	Ortrophosphate
PP	Phosphore Particulaire
PT	Phosphore Total
Q	Débit
Redox	Potentiel d'oxydo-réduction
T	Température

Avant-propos

« Ne vous faites pas avoir ! ». C'est ce que m'a dit un scientifique breton au forum mondial de l'eau, quelques jours avant de passer mon entretien à Coop de France Ouest. Sous-entendu, le monde agricole chercherait par cette étude à se dédouaner de leur responsabilité majeure dans la prolifération des ulves en Bretagne. Je plaisante souvent en évoquant le « gros chèque » que j'ai accepté pour donner des conclusions toutes faites. Mais trois ans après, je me demande encore comment un scientifique peut penser qu'un travail de thèse, jugé par des experts internationalement reconnus, soit faussé par les acteurs qui le mènent.

Cette thèse s'est déroulée dans le cadre d'un contrat CIFRE entre le Laboratoire d'Etude et de Recherche en Environnement et Santé au sein de l'Ecole des Hautes Etudes en Santé Publique et Coop de France Ouest, syndicat de coopératives agricoles, de Mai 2012 à Juin 2015. Elle a été cofinancée par l'Agence de l'Eau Loire-Bretagne, le Conseil Régional de Bretagne, l'Association Nationale de la Recherche et de la Technologie, Coop de France Ouest et l'Ecole des Hautes Etudes en Santé Publique.

Introduction

Introduction

Cela fait tout juste trois ans, en mai 2012, qu'a été publié le dernier rapport interministériel portant sur le bilan des connaissances scientifiques sur les marées vertes (Chevassus-au-Louis et al., 2012). Ce rapport avait notamment pour objectif de répondre « à une campagne de remise en cause des fondements scientifiques expliquant la prolifération [des] ulves, sur lesquels est fondée l'action de l'Etat. » Pour resituer le contexte polémique des marées vertes à cette époque, rappelons-nous une série d'affiches provocantes de France Nature Environnement, dont celle qui présentait sous un titre imposant indiquant « Bonnes vacances », un enfant assis sur une plage recouverte d'algues vertes une poignée d'algues à la main. Les réactions très vives des acteurs impliqués résumaient la nature complexe du problème. Deux camps s'affrontaient : d'un côté, les associations environnementales et les victimes directes des proliférations d'algues vertes pointant du doigt les dérives de « l'agriculture intensive », de l'autre côté, les agriculteurs soulignant les efforts consentis depuis une quinzaine d'années et l'amélioration globale de la qualité de l'eau. Depuis la parution du rapport interministériel, des travaux et études complémentaires ont été réalisés, confirmant ou complétant les connaissances acquises, très nombreuses, sans toutefois que les idées convergentes pleinement. A titre d'exemple, des évidences scientifiques montrent l'intérêt de ne pas épandre d'engrais ou de produits organiques avant la pluie afin d'éviter les exports alors que certains sites de conseils agricoles préconisent la fertilisation juste avant la pluie afin que les nutriments soient amenés à la racine des plantes.

Le rapport interministériel a confirmé d'une manière irréfutable, au tout début de cette thèse, que la réduction des nitrates est le principal levier de lutte contre la prolifération des ulves, tout en rappelant l'intérêt de diminuer également l'export de phosphore. Dans la littérature internationale, de nombreux auteurs suggèrent une diminution conjointe des deux nutriments, arguant qu'il n'existe pas d'exemple dans le monde où la seule diminution des concentrations en azote a permis la diminution des proliférations d'ulves. Un troisième nutriment, le carbone organique, a été assez peu étudié en dehors de contextes naturels (bassins versants forestiers ou alpins notamment), malgré le fait que de nombreux paramètres lui soient liés.

Ces trois nutriments contribuent à la dégradation de notre environnement et peuvent affecter la santé des populations directement ou indirectement. Les nitrates sont

particulièrement concernés avec des normes de qualité pour les eaux brutes et les eaux de distribution destinées à la consommation humaine fixées à 50 mg.L^{-1} (fermeture de captage de production d'eau potable ne respectant pas ces normes), et sont majoritairement impliqués dans l'eutrophisation des eaux marines. Le phosphore est principalement responsable du développement de cyanobactéries dans les lacs ou les retenues d'eau, à l'origine de la fermeture de zones de baignades en période estivale (les cyanobactéries émettent des toxines pouvant être mortelles pour les organismes). Enfin, le carbone organique est soumis à une limite de 10 mg.L^{-1} pour la production destinée à la consommation humaine et son transfert dans les eaux de surface peut affecter la qualité des réserves d'eau notamment dans les zones où la part des eaux de surface utilisées pour la production d'eau potable est importante (c'est le cas en Bretagne). L'export de carbone organique est également souvent associé avec l'azote et le phosphore, à d'autres contaminations dont la dégradation de la qualité bactériologique des zones côtières avec des activités de baignade ou d'exploitation de cultures marines, ce qui peut également poser des problèmes de santé publique. Ces rappels montrent que le phénomène des marées vertes, marqué par des nuisances environnementales reconnues mais également par des décès par asphyxie d'animaux et peut-être d'hommes, s'accompagne le plus souvent de risques sanitaires liés notamment aux usages de l'eau dans les zones côtières et littorales.

Dans ce contexte, l'étude simultanée de toutes les formes de ces nutriments peut permettre une meilleure compréhension des mécanismes globaux mis en jeu à l'échelle de bassins versants de taille moyenne (environ 100 km^2), situés en zone côtière et soumis au risque de marées vertes dans leur partie littorale.

Les bassins versants bretons concernés par les marées vertes sont généralement caractérisés par une forte activité de production agricole et d'élevage et un habitat rural dispersé, sauf sur le littoral où peuvent se trouver des zones touristiques avec des zones d'habitations plus concentrées. L'assainissement est soit collectif (stations d'épuration de faible taille le plus souvent), soit non collectif pour les habitations éloignées des réseaux. En plus des zones agricoles et habitées, des zones humides naturelles et des structures écologiques pouvant faire office de zones tampons à l'export de nutriments existent relativement fréquemment en fond de vallée. L'échelle envisagée pour notre travail ainsi que la démarche associée devrait permettre de compléter les très nombreux résultats obtenus sur des bassins versants expérimentaux de petite taille ($< 5 \text{ km}^2$), même si la période d'observation pendant cette thèse est relativement courte.

Cette approche scientifique doit cependant s'intégrer dans une réflexion plus globale, intégrant les enjeux socio-économiques importants sur ces territoires et les pistes d'évolution telles que celles proposées dans le cadre de différents projets. Citons à titre d'exemple le programme Acassya, piloté par l'INRA et terminé en 2013, qui a mis l'accent sur l'importance de la prise en compte du cadre sociétal et économique dans l'accompagnement du changement de pratiques ou de modèles agricoles.

Cette thèse est structurée en 4 parties. Dans une première partie, un certain nombre de travaux scientifiques publiés au cours des 15 dernières années et portant sur les formes, les sources et la variabilité de l'export d'azote, de carbone et de phosphore à l'échelle du bassin versant sont synthétisés. L'azote, considéré comme le premier levier d'action pour la lutte contre les marées vertes, est principalement étudié. L'analyse de travaux concernant le carbone et le phosphore permet d'identifier les enjeux liés à ces nutriments ainsi que leurs principales sources et processus de transferts dans les bassins versants à l'échelle de l'année.

La seconde partie présente la démarche expérimentale ainsi que le matériel et les méthodes utilisés pour étudier la variabilité spatio-temporelle des transferts de nutriments à l'échelle des bassins versants de l'Ic et du Frémur, deux bassins versant à algues vertes situés dans les Côtes d'Armor (22). Cette partie regroupe le recueil et le traitement de données existantes liées notamment aux caractéristiques des bassins versants, à l'usage des terres et aux activités sur le territoire, ainsi que la présentation de la méthode expérimentale mise en place pour étudier l'évolution de la qualité des eaux et notamment la temporalité intra-annuelle des transferts de nutriments à l'échelle du bassin versant.

La troisième partie regroupe les premiers résultats issus du traitement des données existantes présentées dans la partie précédente, qui permettent une estimation théorique de certaines dynamiques territoriales (ex : calendrier d'épandage, rejet de stations d'épuration,...). Ces données sont utilisées dans les parties suivantes pour interpréter les variations de la qualité de l'eau observées. Les résultats sur l'évolution spatio-temporelle de la qualité de l'eau sont ensuite présentés en deux volets principaux. Premièrement, une typologie des stations de prélèvement étudiées est proposée en fonction de l'évolution de leurs concentrations en nitrates et carbone organique dissous au cours de l'été 2013. Une explication des évolutions spatiales des concentrations est ensuite présentée. Deuxièmement, l'influence de la pluie sur toutes les formes de nutriments (azote,

phosphore, carbone organique), ainsi que sur les matières en suspension et les paramètres physico-chimiques est étudiée.

Dans la dernière partie, la contribution des transferts rapides de toutes les formes de nutriments est évaluée à partir de l'étude des principaux événements pluvieux (crues) échantillonnés sur trois stations pendant la période de fertilisation printanière, qui précède la période de développement des ulves. L'étude des déterminants hydrométéorologiques et du calendrier de fertilisation permet de proposer des pistes d'interprétation des sources de nutriments, de déterminer si leur contribution est importante lors des événements pluvieux de cette période, afin de proposer si possible quelles actions seraient les plus pertinentes pour limiter leur export.

Enfin, les résultats obtenus sont synthétisés et discutés, et des pistes sont évoquées pour leur application concrète (notamment le conseil agricole). Des pistes de recherches sont également évoqués afin d'améliorer la compréhension des phénomènes d'export de nutriments à l'échelle du bassin versant.

Contexte et Etat de l'art

1 Contexte et état de l'art

1.1 Contexte

L'excès de nutriments dans les eaux est un des problèmes environnemental et sanitaire parmi les plus importants du 20^e et 21^e siècle. Cet excès concerne autant les pays développés que les pays en voie de développement ([Galloway et al., 2008](#)). Les principaux facteurs de cette augmentation sont l'explosion démographique et le développement d'activités anthropiques associées engendrant par exemple l'augmentation des volumes d'effluents produits ou des changements d'usages des terres (déforestation pour les terres agricoles, urbanisation...). De nombreuses publications ont montré l'impact de ce développement sur la santé humaine depuis 1945 ([Comly, 1945](#); [Fewtrell, 2004](#); [Greer and Shannon, 2005](#); [Ward et al., 2005](#)) et sur la durabilité des écosystèmes depuis le début des années 70 ([Ryther and Dunstan, 1971](#)).

L'excès d'azote a été particulièrement étudié lors de la dernière décade ([Alvarez-Cobelas et al., 2008](#); [J. J. A. Drewry et al., 2006](#); [Howarth, 2008](#); [Pärn et al., 2012](#); [Pellerin et al., 2006](#); [Schindler et al., 2006](#); [Sutton et al., 2011](#)). Malgré les efforts réalisés afin de diminuer les sources ponctuelles (rejets de station d'épuration (STEP)) ([De Wit and Bendoricchio, 2001](#); [Thieu et al., 2010](#)), les contaminations diffuses agricoles et urbaines restent difficiles à maîtriser. Un nombre important de publications tentent d'évaluer les effets de meilleures pratiques agricoles ([Behera and Panda, 2006](#); [Laurent and Ruelland, 2011](#); [Rao et al., 2009](#)), des zones "tampon" (rôle épurateur du paysage) ([Anbumozhi et al., 2005](#); [Borin et al., 2010](#); [Fisher and Acreman, 2004](#); [Ranalli and Macalady, 2010](#); [Sahu and Gu, 2009](#)) et du développement d'infrastructures écologiques artificielles (barrières dénitrifiantes, zones humides artificielles,...) ([Blowes et al., 2000](#); [Mousavi et al., 2012](#); [Schmidt and Clark, 2012](#); [Tanner et al., 2012](#); [Vymazal, 2007](#)).

En ce qui concerne la communauté agricole, de nombreux efforts ont été fait, d'une part avec la volonté de diminuer l'impact environnemental de ses pratiques, et d'autre part à cause d'une augmentation des contraintes liées aux réglementations (par exemple la directive concernant la protection des eaux contre la pollution par les nitrates à partir de sources agricoles, [European directive 91/676/CEE](#)). Cependant, la complexité des systèmes naturels et leur interaction avec les activités anthropiques rendent difficile la priorisation des actions de remédiation.

Si les connaissances scientifiques actuelles sont suffisantes pour promouvoir de telles actions, l'amélioration des connaissances est toujours nécessaire afin de mieux comprendre les dynamiques spatio-temporelles des nutriments à différentes échelles. Plusieurs points méritent notamment d'être approfondis : quels sont les facteurs qui contrôlent la variabilité spatio-temporelle (VST) de l'export des différents nutriments ? Quels sont les effets des pluies et de la variabilité intra-annuelle des activités anthropiques sur l'export de nutriments à l'échelle du bassin versant (BV) ? Dans quelles proportions chaque forme de nutriment est-elle impliquée pendant ces périodes « à risque » ? Dans quelle mesure la VST de l'export de nutriments affecte-t-elle la priorisation des actions de remédiations ?

Dans ce contexte, le but de cette analyse bibliographique est de faire la synthèse des connaissances actuelles sur l'export de nutriments du court terme (événement) au moyen-terme (saison). Les études à long-terme sont également évoquées pour montrer l'impact des changements d'usage des terres et du changement climatique sur l'export de nutriments. Etant donné le lien largement établi entre l'export d'azote par les BV côtiers et le développement des algues vertes pendant la période estivale, cette revue bibliographique est centrée sur la VST de l'export d'azote. La VST de l'export de carbone et de phosphore est ensuite abordée de manière plus concise. Enfin, les méthodes existantes d'évaluation de la VST de la qualité de l'eau sont exposées et discutées.

1.2 Etat de l'art

1.2.1 Variabilité de l'export d'azote dans les eaux de surface

1.2.1.1 Les formes d'azote

L'azote peut prendre plusieurs formes dans les eaux : principalement les nitrates (NO_3^-) mais aussi les nitrites (NO_2^-), l'ammonium (NH_4^+) et l'azote organique (N_{org}). Ce dernier provient de la décomposition de la matière organique et se transforme pour partie en ammonium par minéralisation. L'ammonium peut être oxydé en nitrite puis en nitrate par nitrification. La forme nitrique (NO_3^-) est largement majoritaire dans les eaux douces car c'est la forme la plus soluble et la plus mobile (la plus stable). Elle a pour origine la nitrification d'autres formes azotées ou l'apport direct par fertilisation minérale. Elle peut être transformée en N gazeux (dénitrification), absorbée par les plantes, ou plus rarement transformée en ammonium dans des conditions réductrices ([Robertson et Groffman, 2007](#)).

Plusieurs études montrent des résultats contradictoires sur les proportions de chaque forme d'azote dans le ruissellement et les écoulements souterrains. Les NO_3^- sont plutôt

transportés par les eaux souterraines à cause de leur forte mobilité tandis que les autres formes d'azote sont exportées via le ruissellement de surface, avec les particules ([Robertson and Groffman, 2007](#)). Cependant, l'ammonium et l'azote organique peuvent également être transportés par les eaux souterraines ([Jiao et al., 2010](#); [Kroeger et al., 2006](#)) alors que les nitrates peuvent représenter une part importante des formes d'azote exportées par le ruissellement de surface et les écoulement latéraux sur des parcelles agricoles fortement amendées en fertilisants ([Chen et al., 2012](#); [Jaynes et al., 2001](#); [Zheng et al., 2004](#)).

A l'échelle du bassin versant, les proportions de chaque forme de nutriments peuvent fortement varier en fonction de l'occupation des terres, des sources d'azote sur le bassin versant, des activités humaines, de la variabilité hydroclimatique et des caractéristiques du bassin. Par exemple, [Udawatta et al. \(2006\)](#) ont observés dans 3 BV agricoles adjacents que la moyenne du pourcentage de nitrates dans l'export d'azote total dans le ruissellement était de 43 % durant les années plantées de soja contre 63 % durant les années plantées de maïs. Un autre exemple est fourni par [Taylor et al. \(2005\)](#), qui trouvent des proportions similaires d'azote organique et inorganique (50/50) dans un BV urbain de Melbourne, alors que la littérature fait état d'environ 2/3 d'azote organique dans ce type de bassin.

En Europe, les flux et les bilans d'azote ont été estimés pour les écosystèmes terrestres (agriculture, forêt et autres écosystèmes) ([Sutton et al., 2011](#)). La distribution des formes réactives dans les systèmes aquatiques est dominée par les nitrates, le plus souvent liés à des zones à fortes densités d'élevage avec excès de précipitations ou dans des zones localisées à l'aval de STEP. Le bilan souligne le rôle central des productions agricoles (cultures et élevages). Les formes réactives d'azote apportées aux sols agricoles annuellement représentent 27,5 Tg N (11,2 Tg N comme fertilisant synthétique ; 7,1 Tg N comme fertilisant organique ; 2,4 Tg N comme dépôt atmosphérique ; 1,0 Tg N par fixation biologique et 5,8 Tg N comme résidus de cultures), ce qui est supérieur aux besoins réels des cultures (17,6 Tg N).

1.2.1.2 Les types de sources d'azote dans un bassin versant

Deux types de sources sont habituellement distingués selon leur mode de production : les sources ponctuelles (SP) et les sources diffuses (SD). En dehors de cette typologie très connue, certains auteurs ont récemment proposé de différencier les sources continues et les sources sporadiques/épisodiques/discontinues ([Badruzzaman et al., 2012](#); [Withers and Jarvie, 2008](#)).

1.2.1.2.1 Sources ponctuelles

Les SP continues sont sujettes à de faibles variations dans le temps. C'est le cas de l'aquaculture ([Amirkolaie, 2011](#); [Phan et al., 2009](#); [Sindilariu et al., 2009](#)) et des STEP dans des conditions "normales" (temps sec, population constante), dont les rejets sont relativement constants en débit et en concentration d'azote total ([Carey and Migliaccio, 2009](#); [Graham et al., 2010](#); [Igbiosa and Okoh, 2009](#)).

Les émissions des SP discontinues dépendent quant à elles de nombreux paramètres. Un exemple en zone rurale est l'accès des animaux à la rivière (défécation possible) qui peut représenter une source significative de N lors de la traversée ([Collins et al., 2007](#); [Davies-colley et al., 2004](#)). En zone urbaine, les SP discontinues sont constituées par les débordements des réseaux unitaires (eaux de pluies et eaux usées combinées) qui émettent des eaux usées diluées directement dans la rivière lorsque le débit excède la capacité du système (événements pluvieux) ([Bernhardt et al., 2008](#); [Kim et al., 2007](#)). Bien que ces « bypass » soient très limités voire interdit dans différents pays dont la France, ceux-ci peuvent arriver de quelques fois dans l'année ([Bremerton CSO Annual Report, 2014](#)) à plus de 50 fois par an dans des villes où aucune amélioration des réseaux n'a été effectuée ([Edmonton CSO Control Strategy, 2000](#); [USEPA, 2009](#)). Des programmes ont été conduits pour réduire l'impact de cette source depuis environ 30 ans, mais elle reste importante dans beaucoup de zones urbaines étant donné les coûts engendrés par la modification des réseaux. Les connections illicites (notamment dans les pays en voie de développement), peuvent également court-circuiter les bénéfices d'un système séparatif et créer des conditions de débordement similaires aux réseaux unitaires par temps de pluie ([Li et al., 2013](#)).

1.2.1.2.2 Sources diffuses

Les SD continues peuvent être transférées via des chemins hydrologiques très différents. C'est le cas des rejets issus des systèmes d'assainissement non collectif (ANC) et des systèmes d'évacuation d'eaux usées défectueux, pour lesquels les concentrations en nutriments ne sont pas ou peu traitées ([Reay, 2004](#)). Les quantités et la fréquence de rejet dépendent des rejets humains journaliers et de la consommation d'eau, qui sont relativement constants. Cependant, [Bernhardt et al. \(2008\)](#) ont montré que le N produit par ces systèmes peut être retenu ou s'accumuler dans les sols en temps sec, mais être directement transféré dans les réservoirs souterrains en temps de pluie, lorsque la connectivité hydrologique avec le cours d'eau est élevée. Cette source peut donc être

considérée comme « semi-continue » car l'export de N n'est pas directement relié à un évènement pluvieux mais plutôt au niveau du réservoir souterrain et à l'humidité du sol.

Les SD discontinues sont les plus complexes à évaluer. D'une part à cause de la grande variabilité temporelle de la production du N total (et donc de la disponibilité), d'autre part à cause de la variabilité liée au transport de l'azote disponible. C'est le cas des épandages agricoles et des effluents rejetés par les animaux sur les prairies pâturées et dans la nature (vie sauvage). Les fertilisants minéraux, animaux, et provenant d'effluents urbains (boues de STEP) sont épandus sur les parcelles agricoles à des périodes spécifiques de l'année. En fonction du système agricole, des rotations de cultures, des pratiques de fertilisation ou de contraintes réglementaires, les quantités sont différentes (Sheriff, 2005; Thompson et al., 2007; Wei et al., 2009). Les fertilisants azotés minéraux sont directement utilisables par la plante mais peuvent également être facilement exportés en grande quantité, si un aléa climatique se produit, par le ruissellement de surface et de subsurface (Liang et al., 2011; Masetti et al., 2008). Les pertes d'azote issues de fertilisants organiques ont des dynamiques différentes, car la minéralisation de la matière organique est un facteur limitant de l'export d'azote. Généralement, l'azote dérivé de la matière organique s'accumule dans le profil du sol pendant les périodes sèches et est exporté durant les périodes humides (Mantovi et al., 2006; Rimski-Korsakov et al., 2004). Enfin, les excréments animaux produits directement sur les prairies sont généralement considérés comme des fertilisants organiques, dont la quantité peut être estimée à partir de la densité de bétail et du temps passé sur les parcelles (Di and Cameron, 2000). Cependant, l'impact du pâturage peut être localement supérieur aux épandages de fertilisants organiques, car le bétail a tendance à se concentrer en un même endroit (contrairement à l'épandage qui est réalisé de manière homogène sur une parcelle), et l'apport de nutriments liés aux déjections peut se faire à un moment où les plantes en absorbent peu (Hubbard et al., 2004; McGechan and Topp, 2004).

Dans les décharges de déchets organiques non-imperméabilisées, le lixiviat peut varier en quantité et en qualité en fonction de nombreux facteurs comme l'âge du site, les précipitations, l'évapotranspiration, la température, le type de déchet et leur composition (Oman and Junestedt, 2008; Renou et al., 2008). Le lixiviat atteint les eaux souterraines lentement et affecte donc les eaux de surface avec un délai important dans des conditions normales. En temps de pluie, il peut cependant atteindre les eaux de surface rapidement lorsque des volumes importants de ruissellement sont observés (Mangimbulude et al., 2009; Marques, 2007). Sous climat humide, les lixiviats de décharge peuvent aussi être considérés

comme des SD continues, à l'exception des décharges contrôlées (imperméabilisées) pour lesquelles les lixiviats sont collectés et traités.

Outre l'export de nitrate issus des épandages agricoles et des lixiviats de décharge, des oxydes d'azotes et de l'ammoniac peuvent être émis dans l'air par les écosystèmes naturels et les activités humaines (transport, agriculture, industrie et effluents) et transférés aux sols et aux rivières par dépôt atmosphérique (temps sec ou temps de pluie) (Asman et al., 1998; Carrillo, 2002; Paerl et al., 2002). Dans certaines zones, le dépôt d'azote inorganique semble être le facteur primaire d'eutrophisation (Bergstrom and Jansson, 2006). Le dépôt par temps sec est cependant une SD continue, car il y a toujours du dépôt, même si les quantités varient dans le temps. Enfin, la décomposition des organismes vivants après leur mort peut aussi être considérée comme une source non négligeable d'azote (Duffy et al., 2007; Hättenschwiler et al., 2005).

1.2.1.2.3 Classification des types de sources dans un bassin versant

Sur la base de la classification proposée dans les deux sections précédentes (1.2.1.2.1 et 1.2.1.2.2), la Figure 1 propose d'illustrer les différences entre les types de sources de N dans un bassin versant (Causse et al., *in press*).

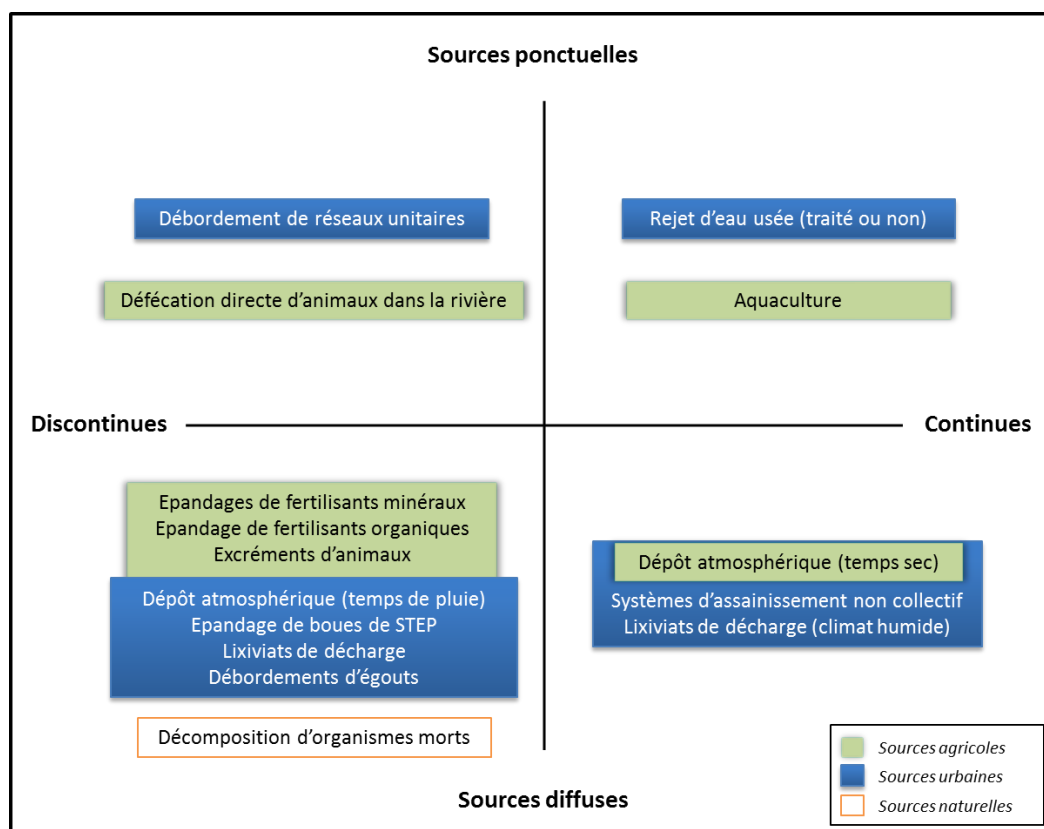


Figure 1 Classification des types de sources d'azote (d'après Causse et al., *in press*)

Cette figure montre que les types de sources d'azote dépendent de facteurs spatio-temporels comme les aléas climatiques, les dysfonctionnements d'infrastructures, la mobilité des hommes et des animaux etc... Les sources urbaines génèrent des effluents en continu qui sont le plus facilement contrôlables si les investissements adéquats sont réalisés. A l'opposé, les sources agricoles sont associées à des activités professionnelles et une voie logique pour réduire ces sources serait de baisser la pression azotée (densité de bétail, épandages,...), mais la viabilité économique des exploitations doit être prise en considération. De plus, l'export de N en provenance des sources agricoles est multifactoriel : la diversité des contextes en comparaison des zones urbaines implique que la recherche doit poursuivre ses efforts pour atteindre une bonne compréhension de la dynamique de N dans le paysage, et prioriser les actions de remédiation.

Les SP affectent directement la qualité de l'eau de la rivière et leur impact peut être localement important en comparaison des SD, car elles ne bénéficient d'aucune remédiation naturelle avant d'atteindre le cours d'eau. Les SD sont multifactorielles et leur impact peut être plus ou moins important en fonction de la variabilité climatique, des activités humaines et des caractéristiques du territoire. Elles peuvent éventuellement être atténuées dans le BV par des zones tampons, avant d'atteindre la rivière.

1.2.1.3 Variabilité de l'export d'azote

L'export d'azote (N) peut être défini de différentes manières en fonction de l'échelle étudiée. Pour chaque type de sources, le N produit sous différentes formes est transféré plus ou moins rapidement via au moins l'un des 3 chemins hydrologiques : le ruissellement de surface, le ruissellement de subsurface (aussi appelé écoulement hypodermique ou écoulement latéral) et l'infiltration dans les eaux souterraines (on alors parle de lessivage d'un composé azoté). Le ruissellement de surface peut affecter très rapidement la qualité des eaux de surface (minute, heure) tandis que le délai est respectivement intermédiaire (heure, jour) ou long/très long (jour, années) pour le ruissellement de subsurface et les écoulements souterrains. On note de plus que les écoulements souterrains peuvent être constitués de plusieurs réservoirs ayant des temps de séjour et des concentrations en N différents. Aussi, les concentrations en azote dans la rivière dépendent à la fois des sources d'azote sur le bassin versant et du ratio entre ces 3 chemins hydrologiques (et leur concentrations en N respectives), mais aussi des transformations du N dans le paysage avant d'atteindre le cours d'eau dont les transformations au sein du cours d'eau par l'activité biologique.

1.2.1.3.1 Les facteurs d'export en fonction des sources

La quantité de N exporté peut varier fortement en fonction de l'usage des terres, de la disponibilité de l'azote dans le sol, des caractéristiques de la colonne de sol, de la variabilité hydroclimatiques, des activités humaines et des pratiques associées. Les facteurs favorisant cet export sont synthétisés dans le Tableau 1 page 18 et détaillés dans les sections suivantes.

1.2.1.3.1.1 Les facteurs naturels

Caractéristiques de la colonne de sol

Les caractéristiques d'une colonne de sol (texture, conductivité hydraulique, pH...) déterminent sa sensibilité à l'export d'azote.

Des lessivages importants de nitrates sont généralement observés sous des sols à textures grossières, avec une fraction importante de sable. [Beaudoin et al. \(2005\)](#) ont observé des concentrations allant de 31 $\text{mgNO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ dans des sols limoneux profonds jusqu'à 92 $\text{mgNO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ dans des sols profonds peu sableux du nord de la France. En utilisant une colonne de sol en laboratoire, [Zhou et al. \(2006\)](#) ont également observé des concentrations en nitrates plus importantes dans les sols sableux que dans les sols argileux. Dans une vaste étude sur 161 forages en Turquie, [Kurunc et al. \(2011\)](#) ont confirmé que le lessivage de nitrates était généralement associé à des pourcentages importants de sable dans la colonne de sol. En effet, la texture grossière est associée à une forte perméabilité verticale à saturation et une faible capacité de rétention de l'eau, laissant peu de temps pour que des mécanismes de dénitrification se mettent en place ([Fenton et al., 2009](#)). Dans les sols acides, une adsorption moins importante de l'ammonium peut également induire le lessivage de cette forme d'azote, alors que les nitrates sont généralement considérés comme le seul soluté qui peut être lessivé ([Mian et al., 2009](#)). À l'opposé, les pertes d'azote par ruissellement sont favorisées par une texture fine du sol. Cependant, le retrait-gonflement des argiles peut aussi créer des conditions de drainage très rapides ([Mantovi et al., 2006](#)). Les fragments de roche sur les parcelles jouent aussi un rôle en augmentant l'infiltration. Leur présence en faible quantité augmente ainsi le risque de ruissellement ([Cerdà, 2001](#)).

Une forte perméabilité horizontale à saturation associée à la présence d'une couche de subsurface peu perméable peut également favoriser le ruissellement de subsurface et même entraîner des « crues éclair », quand ce chemin hydrologique est majoritaire ([McDaniel et al., 2008](#)). [Hopp and McDonnell \(2009\)](#) et [Tromp-van Meerveld et al. \(2007\)](#) ont identifié la connectivité (liée aux caractéristiques des couches de subsurface, comme l'angle de pente, la

perméabilité de la roche mère et la profondeur du sol) comme un élément clé du ruissellement de subsurface. La présence d'une couche de subsurface peu perméable peut également augmenter la possibilité de ruissellement de surface par excès de saturation du sol en réduisant significativement la profondeur entre les couches saturées et la surface du sol ([Gburek et al., 2006](#); [Needelman et al., 2004](#)).

Variabilité hydroclimatique

La variabilité hydroclimatique contrôle l'export d'azote à l'échelle de la parcelle en fonction à la fois des caractéristiques de l'évènement pluvieux et de "l'état du bassin versant", c'est-à-dire des conditions antécédentes favorables à l'export de N.

Dans le BV de Bourville (France), [Le Bissonnais et al. \(2005\)](#) ont trouvé une faible corrélation entre les volumes de pluie précipités et les volumes de ruissellement pour des conditions antécédentes très différentes, mais une bonne corrélation entre ces paramètres pour des pluies ayant les mêmes conditions antécédentes. Les quantités de pluies montrent également une relation linéaire positive avec les pertes de N par ruissellement de surface issus de parcelles agricoles ([Y. Liu et al., 2012](#)). De plus, une pluie constante dans le temps semble produire plus de pertes d'azote qu'une pluie variable ([Franklin et al., 2007](#)).

Le ruissellement de subsurface est observé une fois que la pluie atteint un certain seuil ([T-V. Meerveld and McDonnell, 2006](#); [Uchida et al., 2005](#)) et peut transférer de fortes quantités de nutriments. Le volume de ruissellement de subsurface est fonction de l'intensité de la pluie et de sa durée ([Uchida et al., 2005](#)).

D'après [Gu and Riley \(2010\)](#) et [Liang et al. \(2011\)](#), les évènements pluvieux les moins fréquents et les plus forts (volume important) sont les plus propices au lessivage de N. Néanmoins, [Tang et al. \(2008\)](#) notent qu'une forte intensité de pluie peut produire de faibles quantités d'eau lessivée au profit du ruissellement, et inversement pour les pluies de faible intensité. La teneur en eau des sols semble être le facteur le plus important de « l'état du bassin versant » quant à la production de ruissellement ([Truman et al., 2011](#); [Wei et al., 2007](#)). [Meyles et al. \(2003\)](#) ont observé de très faibles variations de débit dans la rivière pendant les périodes où l'état du BV est sec, mais significativement supérieures pendant la période des pluies. Dans un BV alpin amont, de forts ratios de ruissellement (surface et subsurface) sont observés durant la période où les teneurs en eau des sols sont importantes (> 45 % dans les 30 cm supérieur du sol) ([Penna et al., 2011](#)). De plus, les pratiques d'irrigation peuvent augmenter la teneur en eau « naturelle » du sol.

Tableau 1 Facteurs favorisant l'export d'azote (Chemin hydro. : Chemin hydrologique ; Rs : Ruissellement de surface ; Rsub : Ruissellement de subsurface; Inf: Infiltration; DIN: Azote inorganique dissous; TN: Azote total; DN: Azote dissous; DON: Azote organique dissous ; N : Toutes les formes d'azote ; Imperm. : Impérméabilité)

	Type de variabilité	Facteur influençant l'export de N	Chemins hydrologiques de l'export de N					
			Ruissellement de surface/subsurface			Lessivage		
			Description du facteur maximisant l'export de N	Forme de N / Chemin hydro.	Références	Description du facteur maximisant l'export de N	Forme de N / Chemin hydro.	Références
Facteurs naturels	Caractéristiques de la colonne de sol	Sol Texture				Grossière, Fraction de sable élevée Retrait/gonflement des argiles Élevée (verticalement)	NO ₃ ⁻ N* NO ₃ ⁻ NO ₃ ⁻	Beaudoin et al., 2005; Kurunc et al., 2011 Zhou et al., 2006; Mantovi et al., 2006 Fenton et al., 2009
		Conductivité hydraulique	Elevée (horizontalement)	Rsub	McDaniel et al., 2008			
		pH				Faible	DIN	Mian et al., 2009
	Variabilité hydroclimatique	Fragments de roche	Faible quantité	Rs	Cerdà, 2001			
		Geologie Connectivité (angle de pente, profondeur de sol, perméabilité de la roche mère) Présence d'une couche de subsurface peu perméable	Elevée Dense et peu perméable	Rsub Rsub Rs Rsub	Hopp and McDonnell, 2009; T-V Meerveld et al., 2007 Gburek et al., 2006; Needelman et al., 2004; McDaniel et al., 2008			
		Evènement pluvieux Volume	Elevé	Rs DN, TN TN Rsub	Le Bissonnais et al., 2005; Y. Liu et al., 2012; Z. Liu, 2012 T-V Meerveld and McDonnell, 2006; Uchida et al., 2005;	Elevé	NO ₃ ⁻	Liang et al., 2011
		Intensité	Forte	N* Rsub N*	Tang et al., 2008; Uchida et al., 2005 Franklin et al., 2007	Faible	N*	Tang et al., 2008
		Variabilité temporelle	Pluie constante					
		Etat de la col. de sol Température				Elevée	NO ₃ ⁻	Burgos, 2006; Mantovi et al., 2006; Patil et al., 2010
Facteurs anthropique agricoles	Pratiques agricoles	Teneur en eau	Forte	Rs/Rsub Rs Rs	Meyles et al., 2003; Penna et al., 2011; Truman et al, 2011; L. Wei et al., 2007 ; Tian et al., 2012			
		Niveau de la nappe Ruissellement antécédent	Peu profond Il y a longtemps Volume élevé	N* DON, NO ₃ ⁻ N*	Cooper et al., 2007; Ojeda et al., 2006 Tian et al., 2012			
		Cycles d'humectation /dessiccation	Fréquents	DON N*	Cooper et al., 2007; Tian et al., 2012			
		Fertilisation Type	Minéral	TN	Z. Liu et al., 2012			
		Quantité épandue	Elevé	DIN NO ₃ ⁻	Kurz et al., 2005; Zheng et al., 2004 ; Jaynes et al., 2001	Elevé (organique) Elevé (inorganique)	NO ₃ ⁻ NO ₃ ⁻	Daudén et al. 2004.; Liang et al., 2011 Decau et al., 2004; Goulding et al., 2000
		Méthode d'application	Pas d'incorporation	N*	Chen et al., 2012			

Facteurs anthropiques	Pratiques agricoles	Système de culture Couverture du sol	Sol nu	Rs TN	Puigdefábregas, 2005; Ramos and Martínez-Casasnovas, 2006	Sol nu	NO ₃ ⁻	Gabriel et al., 2012; Beaudoin et al., 2005
		Travail du sol Labour	Conventionel (Rs) En bandes (Rsub)	Rs/Rsub N* Rs Rs/Rsub	Bosch et al., 2012; Franklin et al., 2007; Truman et al., 2011 Bosch et al., 2012	En bandes	Inf.	Bosch et al., 2012
		Irrigation Type Quantité				Par rigoles Sur-irrigation, pluie après l'irrigation	Inf. NO ₃ ⁻ NO ₃ ⁻ NO ₃ ⁻	Hassanli et al., 2009 Daudén et al., 2004; Feng et al., 2005; Vázquez et al., 2006
		Paturage Densité	Elevée	TN N* DIN	Bilotta et al., 2007; Elliott and Carlson, 2004; Kurz et al., 2005			
	Urbain/Suburbain	Jardins de particuliers Fertilisation, arrosage				Sur-fertilisation, mauvais timing, sur-arrosage	DIN NO ₃ ⁻ N* C	Morton et al., 1988; Petrovic, 1990; Wakida and Lerner, 2005
		Urbanisation Imperm. des sols Fuite d'égouts	Pourcentage élevé	N*	Wollheim et al., 2005	Vieux, peu d'entretien	DIN N*	Hosono et al., 2011; Umezawa et al., 2009; Wakida and Lerner, 2005
		Effluents d'animaux domestiques Assainissement Non Collectif	Forte densité	TN	Baker et al., 2001	Vieux, peu d'entretien	NO ₃ ⁻ , TN DIN N*	Kaushal et al., 2006; Reay, 2004; Wakida and Lerner, 2005
		Débordement d'égouts, de réseaux unitaires	Volume de pluie élevé	N* TN NH ₄ ⁺ TN	Bernhardt et al., 2008; Kim et al., 2007; Soonthornnonda and Christensen, 2008 Li et al., 2013			
		Construction de maison Industrie	Connections illicites			Occupation des sols précédente, période chaude Stockage/transport/élimination de N inapproprié	NO ₃ ⁻ N*	Wakida and Lerner, 2006 Wakida and Lerner, 2005
		Décharge	Volume de pluie élevé	N*	Mangimbulude et al., 2009; Marques, 2007	Jeune, quantité de N	N* TON, NH ₄ ⁺	Oman and Junestedt, 2008; Renou et al., 2008
Dépôt atmosphérique		Emissions gazeuses Propriétés des sols Couvert végétal Conditions climatiques				Elevées pH acide Faible Pluvieux		Liu et al., 2011; Zhang et al., 2009 Dise and Wright, 1995 Hyvönen et al., 2007 Anisfeld et al., 2007; Liu et al., 2006

La disponibilité en azote à la surface du sol peut également être limitée, en fonction du nombre de ruissellements qui ont déjà été observés dans les jours précédents. [Cooper et al. \(2007\)](#) ont observé que les fuites de nitrates sont influencées majoritairement par le temps depuis lequel le sol a déjà été lessivé/ruisselé et par la ré-humectation de l'horizon H¹. Dans une étude sur les pertes d'azote dans les eaux de ruissellement issues de parcelles amendées avec des effluents organiques, [Ojeda et al. \(2006\)](#) ont observés que les 5 premiers événements pluvieux représentent la majeure partie de l'export de nitrate et d'ammonium sur 14 événements pluvieux (80,6 à 90,5 % des pertes totales cumulées). Dans les forêts drainées, le ruissellement de subsurface semble être influencé par le niveau de la nappe et par les précipitations antécédentes pour les nitrates, d'une part et par la fréquence de dessiccation/ré-humectation pour l'azote organique dissous d'autre part ([Tian et al., 2012](#)). Le lessivage est influencé par le drainage des sols et la disponibilité en azote. Durant les périodes sèches, de fortes températures induisent de fort taux de minéralisation de la matière organique (avec un optimum entre 30 et 35 °C), et donc la disponibilité en azote ([Burgos, 2006](#)). Les concentrations en nitrates peuvent atteindre plus de 300 mgNO₃.L⁻¹ dans l'eau du sol durant les périodes chaudes, dans des parcelles amendées avec des fertilisants organiques ([Mantovi et al., 2006](#)). Cependant, l'essentiel du drainage est effectué pendant les périodes de pluies.

1.2.1.3.1.2 Facteurs anthropiques

Pratiques agricoles

Les pratiques agricoles sont largement impliquées dans l'export d'azote. Un nombre important de travaux ont été menés sur ces pratiques durant les dernières décades. La quantité de fertilisants épandus (organiques ou minéraux) est l'un des plus importants facteurs de cet export, que ce soit par ruissellement ou par lessivage ([Daudén et al., 2004](#); [Decau et al., 2004](#); [Goulding et al., 2000](#); [Jaynes et al., 2001](#); [Kurz et al., 2005](#); [Liang et al., 2011](#); [Zheng et al., 2004](#)). Une mauvaise connaissance des teneurs en azote du sol peut en partie expliquer les pratiques de sur-fertilisation ([Thompson et al., 2007](#)). Les fertilisants minéraux conventionnels sont plus susceptibles d'être exportés que les fertilisants organiques et les fertilisants minéraux à libération lente lors d'un événement pluvieux, à cause de leur forte mobilité ([Z. Liu et al., 2012](#)). L'incorporation de fertilisant dans le sol à la place de l'épandage aérien peut cependant réduire les pertes par ruissellement de surface ([Chen et al., 2012](#)).

¹ horizon pédologique entièrement constitués de matières organiques (végétaux hygrophiles ou sub-aquatiques), influencé par les variations du niveau d'une nappe peu profonde (humectation).

Un sol nu peut augmenter le risque d'export par ruissellement ou lessivage à cause d'un drainage facilité, une moindre transpiration par les plantes et une absence d'absorption de N par ces dernières ([Beaudoin et al., 2005](#); [Gabriel et al., 2012](#); [Puigdefábregas, 2005](#); [Ramos and Martínez-Casasnovas, 2006](#)). Le couvert végétal post-récolte est donc nécessaire à la réduction de l'export d'azote. En fonction de la rotation de culture, les concentrations en nitrates dans le sol peuvent varier fortement. Par exemple, [Beaudoin et al. \(2005\)](#) ont observées des concentrations beaucoup plus faibles pour une rotation betterave-blé (38 mg.L^{-1}) que pour une rotation pois-blé (66 mg.L^{-1}). Compte-tenu du nombre important de rotations possibles, ce facteur n'est cependant pas indiqué dans le Tableau 1.

[Bosch et al. \(2012\)](#) ont montré que le labour en bandes augmente l'infiltrabilité dans le sol par rapport au labour conventionnel, en augmentant les pertes de N dans le ruissellement de subsurface. Dans le ruissellement de surface, même si les pertes de fractions solubles sont plus importantes pour le labour en bandes, les pertes totales en N sont plus faibles que pour le labour conventionnel ([Franklin et al., 2007](#)). La monoculture, en réduisant les rendements de production, peut aussi augmenter le risque d'export de N ([Smith et al., 2008](#)).

La sur-irrigation entraîne de fortes quantités d'eaux de drainage, qui est le premier facteur d'export de N par lessivage. Cela ré-humecte également le profil de sol, ce qui peut provoquer des processus biogéochimiques qui augmentent la disponibilité de l'azote sous forme exportable. Ainsi, de nombreux articles reportent de fortes pertes en N par lessivage sous parcelles agricoles irriguées ([Daudén et al., 2004](#); [Feng et al., 2005](#); [Vázquez et al., 2006](#)). Les modes d'irrigation peuvent également avoir un impact sur l'uniformité des teneurs en eau et l'efficacité d'absorption par les plantes ([Hassanli et al., 2009](#)).

Le pâturage peut augmenter les pertes par ruissellement de surface, surtout lorsque les densités de bétail sont importantes. La défoliation réduit la protection du sol contre l'impact des gouttes de pluies et augmentent le risque de production d'une croûte de battance ([Bilotta et al., 2007](#); [Elliott and Carlson, 2004](#)). Le piétinement des animaux augmente la compaction du sol, notamment dans les sols à texture fine et pendant les périodes humides ([Bilotta et al., 2007](#)). Enfin, de fortes densités de bétails produisent de grandes quantités de nutriments qui peuvent être aisément transportés par le ruissellement de surface ([Kurz et al., 2005](#)).

Activités en zone urbaine/Suburbaine

Dans les paysages urbains, suburbains et ruraux, plusieurs autres sources sont impliquées dans l'export de N en fonction de l'usage de terre. Comme pour les terres agricoles, l'export de N issu des jardins de particulier augmente avec la fertilisation et le sur-arrosage ([Morton et al., 1988](#); [Petrovic, 1990](#); [Wakida and Lerner, 2005](#)). Un pourcentage élevé de surfaces imperméables augmente le ruissellement de surface et diminue la rétention de N ([Wollheim et al., 2005](#)). Même si les quantités de N déposées sur ces surfaces sont faibles, un volume important d'eau peut augmenter significativement l'export de N ([Brabec et al., 2002](#)).

[Kojima et al. \(2011\)](#) et [Baker et al. \(2001\)](#) ont respectivement identifié la poussière sur les routes et les déjections d'animaux domestiques comme les principales sources de N déposées sur ces surfaces. Dans les pays en voie de développement, la défécation à l'air libre peut également représenter une source significative de N dans le ruissellement de surface, même si cet aspect n'a jamais fait l'objet d'observations.

Les autres sources de N dans le ruissellement de surface sont les rejets liés aux débordements de réseaux d'eaux usées, responsables de quantités importantes de nutriments exportés, même s'ils sont peu fréquents ([USEPA, 2004](#); [Soonthornnonda and Christensen, 2008](#)). A titre d'exemple, [Kim et al. \(2007\)](#) ont observé des flux de nutriments importants lors de débordements d'égouts dans un bassin versant coréen de 1,36 km².

La contamination en nitrate des eaux souterraines peut également être similaire voire supérieure aux zones agricoles dans certaines zones urbaines ([Wakida and Lerner, 2005](#)). Les systèmes de stockage des eaux usées sont notamment pointés comme les sources principales de contamination. Les fosses septiques et les systèmes d'assainissement non collectif sont des installations classiques, à la fois dans les pays développés et en voie de développement. La densité de population et des systèmes, la conception inadéquate, un faible entretien, et une nappe souterraine peu profonde sont les facteurs positifs de l'export d'azote dans l'eau souterraine ([Wakida and Lerner, 2005](#)).

[Reay \(2004\)](#) a observé des flux d'azote en zone urbaine similaires aux valeurs basses des flux en provenance de terres agricoles dans la baie de Chesapeake (Etats-Unis). Dans les zones résidentielles de la Blue River (Etats-Unis), [Kaushal et al. \(2006\)](#) ont estimé que 20 % de l'export annuel d'azote issu des affluents urbanisés étaient issus des systèmes d'assainissement non collectif, et plus de 50 % pendant la saison touristique pour un site. Dans les zones urbaines de Metro Manila (Philippines) et Jakarta (Indonésie), une approche

basée sur un système d'information géographique (SIG) et des analyses isotopiques suggèrent que les fuites dans les réseaux d'eaux usées sont les premières sources de la contamination en N (Umezawa et al., 2009), et des résultats similaires ont été obtenus dans les zones urbaines du BV de Taipei (Taïwan) (Hosono et al., 2011). Dans les villes africaines sub-sahariennes, plus de 60 % des eaux usées sont éliminées via des systèmes d'assainissement individuels, parfois sans aucun traitement. Le débit provenant de ces systèmes peut représenter la moitié du volume d'eau précipité sur la zone urbaine (Nyenje et al., 2010). Malgré cette importance, peu d'études estiment la contribution de cette source (Wakida and Lerner, 2005).

Les décharges de déchets organiques non contrôlées sont de fortes sources de N dans les zones péri-urbaines et rurales. Les décharges jeunes (< 5 ans) ont généralement un plus fort potentiel de contamination, mais les pertes restent importantes pour les sites intermédiaires (5-10 ans) et âgés (> 10 ans) (Renou et al., 2008). La composition des déchets et la variabilité hydroclimatique jouent un rôle majeur dans les pertes de N. L'export de N est supérieur pendant les périodes humides à cause d'un volume de drainage plus important, alors que les concentrations en N total sont plus fortes en périodes sèches (Mangimbulude et al., 2009). Le lessivage est le chemin d'export le plus important, mais de fortes pluies peuvent également provoquer de fortes pertes par ruissellement de surface (Mangimbulude et al., 2009; Marques, 2007). En effet, les décharges non contrôlées voire « sauvages » sont généralement à ciel ouvert dans les pays en voie de développement. Dans les pays développés, la couverture des décharges ainsi que leur imperméabilisation évitent le ruissellement et favorisent la maîtrise des lixiviats.

La construction d'habitations est une source de N comparable au retournement de prairies dans les climats tempéré, surtout si l'usage des terres précédent induit de fortes quantités d'azote dans les sols et que la construction se fait pendant la période sèche (Wakida and Lerner, 2006). Enfin, Wakida and Lerner (2005) soulignent que le stockage, le transport ou l'utilisation inappropriés de composés azotés en industrie (fuites de réservoirs par exemple) peut également provoquer la contamination des eaux souterraines.

Dépôt atmosphérique

Le dépôt atmosphérique est classé ici dans les sources anthropiques car les quantités d'azote déposé aujourd'hui par unité de surface sont bien supérieures aux conditions

pristines² (Aber et al., 2003; Galloway et al., 2008). Dise and Wright (1995) ont montré qu'en dessous d'un seuil de 10 kgN.ha⁻¹, il n'y avait pas de lessivage sous les forêts européennes.

Le dépôt atmosphérique est une source anthropique indirecte dans les eaux car il est constitué de deux étapes : 1) l'émission de N gazeux dans l'atmosphère, principalement par les épandages agricoles et le trafic automobile (Liu et al., 2011; Luo et al., 2003; Zhang et al., 2009) ; 2) le dépôt en temps sec ou en temps de pluie dans le BV d'émission (transport court) ou en dehors du BV d'émission (transport long) (Holland et al., 2005; Luo et al., 2003). Dise and Wright (1995) ont montré que le lessivage des nitrates sous les forêts européennes est associé à de forts apports en N provenant de dépôts atmosphériques et un faible pH du sol (ces deux paramètres expliquent 87 % de l'export de N). Harriman et al. (1998) ont trouvé des résultats similaires en comparant le dépôt de N et la composition de l'eau de rivière. De plus, la couverture végétale peut être un facteur négatif de l'export de N par dépôt atmosphérique car la canopée intercepte le dépôt et donc limite les risques de fuites (Hyvönen et al., 2007).

Globalement, la proportion entre dépôt par temps sec et dépôt par temps de pluie sur les bassins versants semble être équilibrée (Holland et al., 2005; Lawrence et al., 2000). Cependant, certains auteurs ont montré que le dépôt pouvait être insignifiant durant les périodes d'étiages et très significatifs durant les périodes de crue (Anisfeld et al., 2007). De manière similaire, Liu et al. (2006) ont trouvé que plus de 80 % du dépôt total de N dans la région de Pékin se produit pendant la saison des pluies, après l'épandage de fertilisants.

1.2.1.3.1.3 Synthèse des facteurs impliqués dans l'export d'azote

A travers cette synthèse bibliographique sur les facteurs favorisant l'export de N en fonction de chaque source, on observe que toutes les activités humaines sont plus ou moins associées à l'export d'azote excédentaire. Cet export peut être contrôlé par des facteurs naturels, qui sont principalement les conditions hydroclimatiques et les caractéristiques du bassin versant. Il peut être relativement aisé d'évaluer les effets positifs de changements de pratiques à une petite échelle, comme par exemple en simulant une pluie sur deux parcelles agricoles avec deux techniques différentes de labour. Cependant, les conclusions sont toujours liées aux caractéristiques spécifiques du site. De plus, la variabilité hydroclimatique est très importante en situation « réelle » (non-simulée). En particulier, les chemins

² Conditions « antérieures », sous-entendu conditions naturelles avant que l'anthropisation du milieu soit importante (intensification de l'agriculture, industrialisation, etc...).

hydrologiques doivent être bien identifiés afin d'évaluer qualitativement et quantitativement les formes de N exportées à différentes échelles de temps. Par exemple, les pratiques réduisant l'export de N via le ruissellement de surface (transport rapide) peuvent également augmenter l'export de N via le lessivage (transport lent). Sur la base de ce constat, les hydrologues et les biogéochimistes devraient joindre leur efforts afin de mieux comprendre à la fois les mécanismes hydrologiques et l'export de N, notamment par le ruissellement de subsurface qui reste le chemin hydrologique le plus méconnu. De plus, les facteurs maximisant l'export de N (comme les fuites de canalisation d'eaux usées et le faible entretien des systèmes d'assainissement non collectif) peuvent également rendre complexe l'évaluation de l'export de N à l'échelle d'un bassin versant.

Parmi les formes de N, les nitrates sont la principale forme concernée par le lessivage même si certains auteurs soulignent l'importance potentielle d'autres formes (N_{org} , NH_4^+). Dans le ruissellement de surface et de subsurface, toutes les formes de N sont en général considérées. Le monitoring devrait au moins se focaliser sur les nitrates et l'azote Kjeldahl (NK) pour améliorer la compréhension des phénomènes d'export quelle que soit la situation.

1.2.1.3.2 L'azote dans le réseau hydrographique en fonction des sources, du transport et des transformations

A l'échelle du bassin versant, la difficulté d'acquérir des données limite l'interprétation de tous les facteurs étudiés dans la section précédente. Les concentrations en N dans la rivière dépendent de l'usage des terres et de la variabilité hydroclimatique. L'usage des terres détermine les types de sources de N, la sensibilité à l'export, et les transformations dans le paysage, comme la capacité tampon (c'est-à-dire le potentiel de rétention/élimination de N). La variabilité hydroclimatique détermine le régime d'écoulement, les conditions environnementales et les événements pluvieux, qui à leur tour affectent la réponse du bassin versant. Les évolutions de l'usage des terres et des activités anthropiques affectent également la variabilité des concentrations en N dans les rivières : les variations de population (notamment liée au tourisme), les pratiques agricoles (comme la fertilisation) et l'évolution de l'usage des terres (comme la déforestation).

La Figure 2 propose une représentation des différentes influences sur l'export d'azote à l'échelle du bassin versant sur une échelle de temps allant de la minute aux années (Causse et al., *in press*).

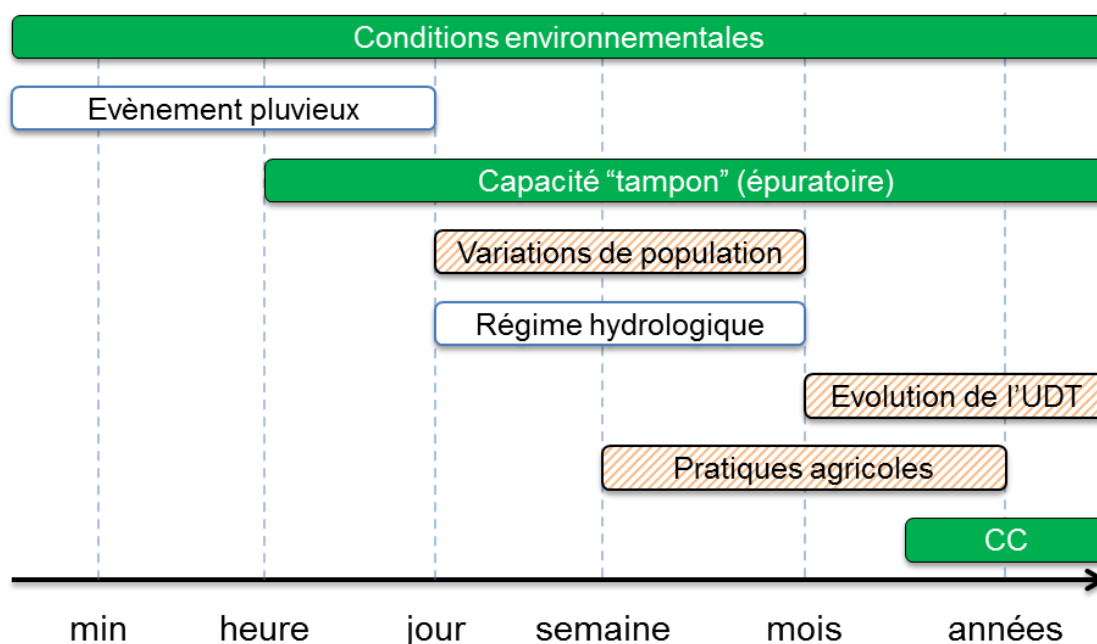


Figure 2 Echelles de temps d'influences sur l'export d'azote (CC : Changement climatique; UDT : Usage des terres) (d'après Causse et al., *in press*)

Dans cette synthèse, les variations des concentrations en N dans les rivières sont étudiées à l'échelle de l'année. Etant donné que le concept de saison est très lié à la position géographique, on considère ici qu'une année est scindée en une « période sèche » et une « période humide », en supposant que dans la plupart des régions du monde, les deux sont relativement bien différenciées.

1.2.1.3.2.1 Usage des terres

Le facteur primaire de l'export de N à l'échelle du BV est l'usage des terres. « Forestier », « Urbain/suburbain » ou « Agricole » sont les termes habituellement utilisés pour caractériser le type de bassin versant en fonction du pourcentage le plus important d'usage de terres. Un quatrième type de BV, correspondant à un usage des terres mixtes généralement dominé par l'agriculture peut être également désigné par l'appellation « Rural/légèrement développé ».

Les bassins versants forestiers non perturbés par l'activité humaine sont généralement pris comme référence d'un environnement pristine. Même si les dépôts atmosphériques de N peuvent augmenter l'export de N dans ces BV par rapport à ces conditions, beaucoup d'études ont montré que les concentrations en N sont significativement supérieures dans les BV agricoles et urbains/suburbains (Buda and Dewalle, 2009; Burns et al., 2009; Chang, 2008; Kaushal et al., 2011; Li et al., 2009; Mulholland et al., 2008).

Les concentrations en N total sont généralement corrélées positivement avec les surfaces imperméabilisées/urbanisées (Chang, 2008; Shields et al., 2008) et les pourcentages de terres agricoles (Donohue et al., 2005; Lassaletta et al., 2009). Cependant, l'impact de l'usage des terres dépend aussi des caractéristiques du bassin versant. Par exemple, un pourcentage de forêt élevé peut être lié à de très faibles concentrations en N, quand la contribution du débit de base est prépondérante dans la rivière. Néanmoins, les concentrations peuvent être élevées quand la pente de la rivière est élevée, la texture du sol fin et quand il existe un fort potentiel de ruissellement sur le bassin versant (Norton and Fisher, 2000). De même, il semble impossible de classer les bassins non-forestiers en fonction de l'importance de leur export en N à cause de la diversité de situations rencontrées dans les BV. Par exemple, des BV ruraux/légèrement développés peuvent exporter 2 fois plus de N que les BV urbains à cause d'un nombre important de systèmes d'assainissement non collectif (Shields et al., 2008), et les grandes villes peuvent exporter des quantités d'azote par unité de surface similaires aux surfaces agricoles (Wakida and Lerner, 2005).

1.2.1.3.2.2 Hydrologie

Ordre du cours d'eau

Le second facteur de l'export de N à l'échelle du BV est la variabilité hydroclimatique. Les cours d'eau du premier ordre contribuent à approximativement 65 % du flux en N des cours d'eau de second ordre, et 40 % du flux des cours d'eau de quatrième ordre ou supérieur. Les impacts agricoles et urbains doivent donc particulièrement être considérés dans les zones amont des BV (Elmore and Kaushal, 2008; Freeman et al., 2007), plus réactives aux transformations de N, en particulier en ce qui concerne l'ammonium (Peterson et al., 2001).

Morphologie de la rivière

Dans les pays développés, le remembrement avec la linéarisation des cours d'eau réduit le temps de résidence des solutés. La restauration des cours d'eau dans leur état naturel ou proche (re-méandrisation) peut donc être une voie pour diminuer l'export d'azote dans certains BV (Chen et al., 2011). Craig et al. (2008) ont synthétisé les stratégies possibles de restauration de rivière afin de diminuer l'export de N : disponibilité du carbone dans le cours d'eau, contact aisé entre l'eau et les sédiments et connectivité hydrologique élevée avec le paysage adjacent. Cependant, il existe de nombreuses incertitudes sur l'efficacité de ces actions et à titre d'exemple, Wagenschein and Rode (2008) ont calculé une réduction possible de seulement 5,4 % sur la Weisse Elster (Allemagne).

La variabilité hydroclimatique contrôle la contribution de chaque composante hydrologique (ruissellement de surface/subsurface et écoulement souterrain) au débit total de la rivière. En moyenne, les concentrations en N total sont plus fortes en période humide qu'en période sèche pour les BV ayant une roche mère imperméable (Burns et al., 2009; Li et al., 2009; Shrestha and Kazama, 2007). Cette différence est généralement attribuée à une contribution plus forte des eaux souterraines au débit total pendant cette période (Donohue et al., 2005; Schilling and Zhang, 2004). En effet, diverses études montrent que le premier facteur de contrôle des nitrates dans les rivières est la dynamique d'échange avec les eaux souterraines (Blanco et al., 2010; Ruiz, Abiven, Durand, et al., 2002; Ruiz, Abiven, Martin, et al., 2002). Molenat et al. (2008) ont proposé un schéma identifiant la dynamique des hauteurs de nappe et les variations spatiales des concentrations en nitrates dans l'eau souterraine comme les deux principaux facteurs de contrôle des concentrations en nitrate dans la rivière, dans des conditions « normales ». Plus généralement, Legout et al. (2007) ont montré que les transferts dans les réservoirs souterrains étaient complexes et affectés par plusieurs vitesses, liées notamment à des compartiments de porosités différentes (lent et rapide). Cependant, ces observations ont été réalisées sur de petits bassins versants amont n'intégrant pas tous les types de sources de N et la diversité des chemins hydrologiques qui peut être plus complexe dans un plus grand paysage.

Blanco et al. (2010) ont observé que les concentrations en nitrates augmentaient avec la contribution de l'eau souterraine, et suggèrent donc que les concentrations dans le réservoir souterrain sont le principal facteur de contrôle de l'export de N. A l'opposé, certains auteurs suggèrent que le ruissellement de surface et de subsurface sont des vecteurs majeurs de transport pour le N, en particulier durant les événements pluvieux. Les bassins versants agricoles ayant un pourcentage important de parcelles drainées artificiellement (i.e. > 25 % (Sugg, 2007)) semblent présenter une réponse « éclair » aux événements pluvieux en exportant de grandes quantités de nutriments par les drains (Royer et al., 2006; Tomer et al., 2003). Plus de 80 % des terres agricoles sont drainées par des drains de surface ou de subsurface dans certaines régions (comme le Midwest américain) (Blann et al., 2009), et les flux de N dans les drains peuvent atteindre plus de 80 kg N.ha⁻¹ dans certains cas (Kaspar et al., 2007). Ainsi, la coïncidence des variations de concentrations en N total avec le calendrier local des activités agricoles et la distribution des pluies peut refléter l'influence des chemins hydrologiques rapides (Bu et al., 2010; Royer et al., 2006).

Régime hydrologique

Les rejets de STEP peuvent avoir un effet très différent sur le cours d'eau en fonction des périodes de l'année. Par exemple, dans le BV de la Blue River (Etats-Unis), les rejets d'une seule STEP représentent seulement 15 % du flux total annuel d'azote, mais plus de 80 % pendant la période sèche, lorsque le débit de la STEP devient significatif par rapport au débit de la rivière ([Graham et al., 2010](#)). De même, les rejets de STEP sont une source majeure de nitrates pendant les étiages dans les cours d'eau urbanisés de Baltimore (Etats-Unis), mais l'importance relative de ces rejets diminuent avec le débit ([Kaushal et al., 2011](#)). A l'opposé, les rejets de STEP peuvent avoir très peu d'effet si d'autres sources sont beaucoup plus importantes sur le BV ([Burns et al., 2009](#); [Merseburger et al., 2005](#); [Merseburger et al., 2011](#)).

Les BV peuvent présenter des comportements différents pendant l'année pour le même usage des terres. Dans le BV de la Chesapeake Bay (Etats-Unis), les nitrates sont principalement exportés à débit moyen pour les zones forestières, légèrement développées et agricoles, mais à débit fort pour les zones urbaines ([Shields et al., 2008](#)).

Les événements extrêmes peuvent également être très importants. Dans de nombreux BV, une large proportion du N peut être exporté pendant une période limitée de l'année, pendant les événements pluvieux et lors de la fonte des neiges ([Borah et al., 2003](#); [Royer et al., 2006](#); [Sebestyen et al., 2008](#)). Par exemple, [Borah et al. \(2003\)](#) ont observé en Illinois que les flux de N cumulés des crues de Mars à Juin peuvent atteindre quasiment 40 % de la moyenne annuelle du flux de N pendant une année sèche, et quasiment 100 % pendant une année humide. Dans un petit bassin versant méditerranéen forestier, [Bernal et al. \(2002\)](#) ont observé que 80 % du flux annuel de nitrates était dû à un seul événement pluvieux de forte intensité, à cause d'une très faible rétention en N lors de cet événement et de la mobilisation favorisée du N après une longue période sèche (e.g. minéralisation). Dans les rivières, l'azote particulaire issu de différents usage de terres peut également être remis en suspension pendant les fortes crues ([Donohue et al., 2005](#); [Schulz et al., 2003](#)).

Dans les BV urbains, aucune différence significative n'est généralement observée entre les concentrations en nitrate en étiage et en crue, ce qui indique que les flux sont supérieurs en crue ([Kaushal et al., 2008](#); [Taylor et al., 2005](#); [Wollheim et al., 2005](#)). De plus, les BV urbains sont plus soumis à des conditions hydrologiques extrêmes (sécheresse et crues) en comparaison des BV agricoles et forestiers ([Paul and Meyer, 2001](#)).

[Borah et al. \(2003\)](#) ont étudié la dynamique des nitrates dans les rivières de 3 BV agricoles (de 98 à 932 km²) pendant des crues. Ils ont observés une relation inverse entre les concentrations et le débit durant les pluies intenses, et une faible relation positive durant les événements moins intenses. Ils suggèrent que cela est dû à la mobilisation d'eau interstitielle (pores) riche en nitrates pendant les événements pluvieux peu intenses, et à la dilution pendant les événements intenses.

Enfin, une étude récente sur 3 rivières françaises sur une période de 27 ans montre que le flux en nitrates augmente avec le débit puis devient constant à très fort débit, indiquant une limitation de la disponibilité en azote et/ou des processus d'élimination une fois atteint un seuil de débit ([Baurès et al., 2013](#)).

Les sources de N ont aussi différents effets durant les crues, en fonction de l'usage des terres et de la période. Par exemple, le dépôt atmosphérique peut contribuer à l'export de N à plus de 30 % pendant les crues dans les BV forestiers ([Buda and Dewalle, 2009](#); [Sebestyen et al., 2008](#)), et à plus de 50 % dans les BV urbains ([Anisfeld et al., 2007](#); [Buda and Dewalle, 2009](#); [Burns et al., 2009](#)).

1.2.1.3.2.3 Transformations dans le paysage et les cours d'eau

Dénitrification

La proximité des sources de N avec la rivière semble être un facteur important d'export d'azote dans les cours d'eau de grande taille ([Alexander et al., 2000](#)). Si certaines zones du BV sont particulièrement sensibles à l'export de N, d'autres peuvent au contraire atténuer cet export. En fait, plus de 50 % des apports peuvent « disparaître » avant d'atteindre l'exutoire du BV ([Alexander et al., 2007](#); [Seitzinger et al., 2006](#)). Certaines formes de N peuvent être retenues dans des “puits temporaires” (comme l'absorption par les plantes) ou être transformées en formes gazeuses comme N₂O, NO or N₂ qui seront transformés en aérosols (ammonium et nitrate) et pourront être redéposés en partie avec les précipitations ([Sutton et al., 2011](#)). Les zones ripariennes³ sont reconnues comme très importantes pour ces processus ([Ranalli and Macalady, 2010](#)) et les “hot spots” de rétention/ élimination du N se trouvent particulièrement à l'interface entre les matières perméables grossières de surface et les couches de subsurface riches en matières organiques ([McClain et al., 2003](#); [Vidon et al., 2010](#)). De plus, une fraction du N apporté est éliminée dans le cours d'eau par

³ zone longeant un cours d'eau, généralement recouverte d'une végétation plus ou moins dense (ripisylve). Cette zone a un rôle de zone tampon entre le cours d'eau et les sources diffuses de contaminants.

dénitrification via l'échange entre la colonne d'eau et la zone hyporhéique⁴ (Mulholland et al., 2008; Seitzinger et al., 2006). La rétention est donc plus importante dans les affluents que dans le cours d'eau principal (Chen et al., 2011), et décline d'amont en aval à cause de l'augmentation de la taille du cours d'eau (Alexander et al., 2000). La rétention et la dénitrification sont aussi plus efficace dans les BV ruraux que dans les BV urbain/suburbains (Groffman and Crawford, 2003).

L'efficacité des zones tampons est très dépendante de la variabilité hydroclimatique. Dans les zones ripariennes, d'importantes quantités de N peut être retenues/éliminées pendant des périodes spécifiques de l'année, diminuant le flux total d'azote. Mais ces zones peuvent être court-circuitées pendant les fortes crues (Paul and Meyer, 2001) ou être inefficaces dans un contexte de sécheresse, par manque d'eau pour les microorganismes dénitrifiants (Bernal et al., 2012). De même, l'efficacité de la rétention par les sédiments est généralement inversement proportionnelle au débit de la rivière car les échanges sont moins importants à fort débit (Royer et al., 2004). Cependant, les crues peuvent également augmenter la dénitrification en augmentant les surfaces en contact avec des microorganismes dénitrifiants (plaines d'inondations, augmentation de la surface des zones ripariennes...) (Alexander et al., 2007). En été et au début de l'automne, l'abondance en macrophytes dans les rivières peut également augmenter la rétention de N et le temps de résidence (Schulz et al., 2003). En général, les processus qui ont des conséquences mineures à fort débit deviennent significatif à faible débit, en particulier pendant les périodes sèches (Alexander et al., 2007).

Autres transformations dans le cours d'eau

D'après Ohte (2012), la demande en nutriments de l'écosystème ainsi que les capacités de transport des solutés et l'utilisation/production des nutriments dans le cours d'eau sont les facteurs principaux des variations saisonnières des concentrations en nitrates dans le cours d'eau. Aujourd'hui, différentes approches proposent une meilleure compréhension du cycle des nutriments basée sur la théorie écologique et des considérations stœchiométriques (Allen and Gillooly, 2009). L'amélioration des connaissances sur le rôle de la zone riparienne dans l'atténuation des concentrations en nitrates dans les BV non perturbés est un réel challenge étant donné la sensibilité de ces BV aux changements globaux et en particulier à l'augmentation du dépôt atmosphérique de N (Ranalli and Macalady, 2010).

⁴ Zone d'interface rivière-nappe, constituée de l'ensemble des sédiments saturés en eau, situés au-dessous et à côté d'une rivière, contenant une certaine proportion d'eau de surface (White, 1993)

Dans les BV amont, il semble que l'azote inorganique peut être rapidement converti en formes organiques. La production de N_{org} dissous autochtone représenterait donc une partie importante des transformations de N dans le cours d'eau, même si le comportement ultime du N_{org} dissous reste peu clair (Johnson et al., 2013). Améliorer les connaissances sur le contrôle des transformations du N dans les cours d'eau est critique afin d'évaluer la vulnérabilité du BV aux changements de qualité d'eau.

1.2.1.3.3 Etudes à long-terme

Les activités anthropiques ont considérablement complexifié la structure des écosystèmes, avec différents usages de terre qui déterminent les flux et les comportements des différentes formes de N de l'échelle de la parcelle à l'échelle du BV. Alvarez-Cobelas et al. (2008) ont analysés les coefficients d'export de 946 rivières dans le monde et suggèrent que les échelles spatiales et temporelles sont très importantes pour prédire l'export de N, et que les approches régionales sont toujours plus pertinentes que les approches globales. De plus, plusieurs auteurs soulignent la nécessité de mettre en place des programmes de monitoring à haute fréquence pour évaluer à la fois la variabilité spatiale et temporelle à l'échelle du BV (Bengraïne and Marhaba, 2003; Bu et al., 2010; Chang, 2008; Donohue et al., 2005).

Beaucoup de travaux ont été publiés sur l'export de N à long-terme, en prenant en compte les effets des changements globaux. Par exemple, certaines études font le lien entre l'augmentation des flux en nutriments et l'augmentation des densités de bétail et des capacités des STEP (Humborg, 2007). Cependant, les résultats publiés concernent la plupart du temps des travaux de modélisation qui n'expliquent pas certaines tendances (Bernhardt et al., 2005). La forte variabilité temporelle des concentrations en N tant parmi les BV qu'entre chaque type de BV, souligne la nécessité de travaux à long-terme pour améliorer la compréhension de l'évolution des flux (Argerich et al., 2013). Les modèles incluant les projections d'évolution pour l'usage des terres, l'évolution des pratiques agricoles et les scénarios climatiques suggèrent que l'export de N devrait significativement augmenter en réponse à l'augmentation de l'utilisation des fertilisants et aux variations plus importantes du débit des cours d'eau (Han et al., 2009). Des modèles statistiques incluant les effets des changements climatiques sur l'hydrologie et sur les pertes en nutriments et les processus de rétention prévoient que la moyenne annuelle d'export de N total pourrait augmenter de 7,7 % d'ici 2100 dans un BV danois (Andersen et al., 2006), malgré une augmentation de 4,2 % de la rétention.

Les changements climatiques augmentent également la fraction du N exporté d'origine anthropique. Le temps de réponse des BV et les changements climatiques impliquent un délai dans la réduction de l'export du N total (NT) en réponse à la baisse des apports en N. Ceci doit donc être considéré dans le développement et l'évaluation des mesures ([Chen et al., 2014](#)). [Wu et al. \(2012\)](#) montrent que l'impact des changements climatiques devrait être plus important que l'augmentation de la population et des densités de bétail. L'effet de l'augmentation des écoulements entraînerait selon ces auteurs une augmentation de 28,6 % de l'export de NT.

1.2.1.4 Conclusion

Dans cette section, on a montré que le N dans les rivières dépend d'une combinaison de facteurs décrits dans la section 1.2.1.3.1 (via l'usage des terres et la variabilité hydroclimatiques sur les BV), mais aussi des transformations de N dans le paysage et dans le réseau hydrographique (section 1.2.1.3.2). Cependant, tous ces facteurs sont très difficiles à évaluer ensemble car un BV, outre ses caractéristiques environnementales au sens large, est constitué d'un ensemble de terres ayant des usages très différents. La plupart des études se focalisent sur seulement certains facteurs pour estimer leur effet sur la variabilité des concentrations en N dans les cours d'eau. Évaluer précisément les contributeurs principaux sur l'export de N et les effets de « situations à risque » sur cet export est une tâche difficile et très dépendante des conditions locales. Généralement, la modélisation est utilisée pour combiner tous les facteurs possibles et définir des stratégies de réduction de l'export de N. Si cela est suffisant pour établir des plans de réduction à l'échelle globale, les réponses données par les modèles sont limitées par nos connaissances sur les effets combinés de ces facteurs, et par un manque de données à haute fréquence, en particulier durant les périodes dites « à risque ». Les scientifiques devraient combiner leurs efforts pour une meilleure compréhension des phénomènes d'export de N à différentes échelles spatio-temporelles et des données précises sur les BV sont requises afin d'associer/dissocier les différentes influences anthropiques et naturelles à cet export. Les nitrates sont le principal composé azoté étudié à l'échelle du BV même si la fraction organique peut être très significative dans de nombreux cas. Ainsi, l'azote Kjeldahl (NK) devrait au moins être analysé en plus des nitrates lors des études sur l'export de N dans les programmes de routine sur les BV. Les changements globaux pourraient entraîner une augmentation radicale de l'export de N malgré les efforts entrepris par tous les acteurs. Il est donc urgent de mieux comprendre la variabilité spatio-temporelle de l'export de N pour réduire les flux actuels et anticiper les changements futurs.

1.2.2 Variabilité de l'export de carbone dans les eaux de surface

La variabilité des concentrations et des flux en carbone ont surtout été étudiées dans des contextes « naturels » (alpins, forestiers, prairie...) (Bass et al., 2011; Coynel, Seyler, et al., 2005; Dhillon and Inamdar, 2014; Sarkkola et al., 2009; Wilson et al., 2013). La synthèse bibliographique concernant la variabilité de l'export de carbone dans les eaux de surface est donc très liée à ces contextes, bien que, à l'instar de l'azote, les pollutions d'origine agricole et urbaine puissent significativement modifier la dynamique du C dans les BV.

1.2.2.1 Formes du carbone et origine

Le carbone organique total (COT) est la somme du carbone organique dissous (COD) et du carbone organique particulaire (COP). Dans la littérature, on trouve beaucoup plus d'articles traitant du COD que des articles traitants du COP, de même que l'on trouve beaucoup plus d'articles traitant seulement des nitrates et non des autres formes d'azote.

Le COD est la forme majoritaire du COT dans le cours d'eau pendant l'année. Bass et al. (2011) ont estimé à 70 % la part de COD dans le flux total annuel dans un BV forestier tropical de 1,7 km². Dans des conditions très différentes, Moore et al. (2011) ont estimé à 93 % la fraction dissoute dans le flux total annuel (88 % en saison sèche et 94 % en saison des pluies) dans un BV indonésien anthropisés de 5200 km². Globalement, on trouve de très fortes corrélations entre l'export de COD et l'export de COT à l'échelle du bassin versant, à une constante près (Alvarez-cobelas and Angeler, 2012). Il faut toutefois distinguer les périodes de crue de cette affirmation, le COP étant majoritairement exporté lors de ces périodes. Par exemple, 36 à 44 % du COD mais 72 à 86 % du COP ont été exportés pendant la saison pluies 2009 (Juin à Aout) dans deux bassin versants chinois de 1,94 millions de km² et 0,74 millions de km² (Wang et al., 2012).

On distingue deux types de carbone dans les rivières : 1) le carbone allochtone, provenant de sources extérieures au cours d'eau dans le BV (sol, zones humides, engrais organiques, rejets de STEP,...) ; et 2) le carbone autochtone, issu du développement, de l'activité et de la décomposition d'organismes animaux et végétaux dans le cours d'eau.

1.2.2.1.1 Carbone organique dissous

La composante de COD allochtone est considérée comme majoritaire sur l'année par beaucoup d'auteurs (Hélie and Hillaire-Marcel, 2006; Laudon et al., 2011; Morel et al., 2009). Plusieurs observations supportent cette hypothèse : 1) les concentrations en COD sont

souvent corrélées avec l'extension des zones humides au sein des BV ([Aitkenhead and McDowell, 2000](#); [Aitkenhead-Peterson et al., 2005](#); [McClain et al., 2003](#)); 2) Les concentrations en COD dans les rivières augmentent avec le débit et leur maximum est proche du pic de débit ([Dhillon and Inamdar, 2014](#); [Lambert, 2013](#)); 3) les analyses isotopiques du carbone révèlent des valeurs proches des plantes terrestres ([Amiotte-suchet et al., 2007](#); [Guo and Macdonald, 2006](#); [Ziegler and Brisco, 2004](#)); 4) la datation du COD à l'aide du carbone 14 montre des âges très anciens (de la centaine d'années au milliers d'années) ([Sanderman and Amundson, 2008](#); [Wang et al., 2012](#)); et 5) l'analyse de la composition moléculaire du COD indique une forte proportion de macromolécules dérivées de la lignine, indiquant ainsi une origine terrestre ([Dalzell et al., 2007](#); [Guo and Macdonald, 2006](#); [Hernes et al., 2008](#)). Cependant, il existe peu de travaux estimant directement les proportions de carbone autochtone et allochtone exportées par les rivières. Lorsqu'elle est réalisée, cette estimation peut varier considérablement en fonction des BV ou de la saison. Ainsi, [Coynel et al. \(2005a\)](#) ont estimé à moins de 5 % la proportion de carbone autochtone dans un BV Montagneux de 238 km², tandis que [Lambert \(2013\)](#) estime que la contribution de COD autochtone augmente pendant l'été et peut atteindre 80 % fin août dans un bassin versant agricole de 5 km².

La litière et l'humus sont considérés comme étant les principales sources de COD allochtone en raison de leur grande abondance dans le sol ([Kalbitz et al., 2000](#)). La litière du sol pourrait constituer une source significative de COD en raison de sa capacité à produire de larges quantités de matière organique dissoute ([Moore and Dalva, 2001](#); [Park et al., 2002](#)). Cependant, certains auteurs ont montré que le COD produit à partir de la litière ne représentait qu'une faible portion du flux de COD mesuré à la base de l'horizon organique ([Fröberg et al., 2007](#); [Müller et al., 2009](#)). La fraction humique serait donc largement majoritaire, représentant environ 95 % du flux total annuel sur certains BV ([Lambert, 2013](#)).

En règle générale, la production du COD autochtone augmente avec la taille du cours d'eau ([Allan and Castillo, 2007](#)) et est maximale lors de la période estivale ([Hood et al., 2003](#); [Lambert, 2013](#)). Il s'agit principalement de composés très labiles ([Bertilsson et al., 2002](#)).

1.2.2.1.2 Carbone organique particulaire

La contribution de la matière organique (MO) allochtone et autochtone au COP est très variable selon les sites et les périodes étudiées. [Hellings et al. \(1999\)](#) ont observé que la

fraction autochtone contribuait de 17 à 65% au COP durant l'année. En hiver, le COP est majoritairement dérivé de la matière organique allochtone. En été, les valeurs sont plus variables mais correspondent majoritairement à de la matière organique autochtone. [Hein et al. \(2003\)](#) ont estimé la fraction de COP autochtone à plus de 50 % sur certains sites et à moins de 20 % sur d'autres.

1.2.2.2 Facteurs d'export

Les facteurs favorisant l'export du carbone ont été regroupés dans le Tableau 2. Dans la littérature, on trouve très peu de travaux se rapportant aux facteurs favorisant l'export de COP. De même, les facteurs anthropiques favorisant l'export de carbone sont rarement étudiés. Le Tableau 2 concerne donc exclusivement les principaux facteurs naturels et environnementaux favorisant l'export de COD. Ces facteurs sont regroupés en 3 catégories : propriétés de la matière organique du sol, composition de la solution de sol, et facteurs environnementaux.

Globalement, les sols ayant une texture grossière, un pH élevé, une teneur en anions et cations faible, une quantité de matière organique élevée, un rapport C/N élevé et dont la nappe souterraine sous-jacente est peu profonde sont plus susceptibles d'exporter de grandes quantités de COD. Les facteurs climatiques affectant positivement l'export incluent de fortes précipitations et une humidité élevée. A l'échelle du BV, l'export est favorisé par la présence de zones humides et de forêt, ainsi que de faibles pentes. L'influence de certains facteurs, comme la température, fait l'objet de différentes conclusions suivant les auteurs, et sont probablement trop affectés par les autres facteurs ou la localisation des études pour pouvoir aboutir à une conclusion générale.

Il existe un gradient de concentration du COD dans le sol en fonction de la profondeur. La teneur en COD est souvent supérieure à 50 mg.l⁻¹ dans les horizons organiques supérieurs du sol alors qu'elle est inférieure à 10 mg.l⁻¹ dans les horizons minéraux profonds ([Guggenberger and Kaiser, 2003](#); [Michalzik et al., 2001](#)). En effet, les apports de matière organique se font en surface et le carbone issu de ces matières peut être rapidement adsorbé dans le sol, limitant ainsi son transfert vertical par lessivage. De plus, il peut être également dégradé par la biomasse microbienne lors de ce transfert ([Qualls, 2005](#)). Certaines pratiques agricoles comme le labour ou l'enfouissement des épandages peuvent toutefois modifier ce gradient pendant un temps donné ([Hernes et al., 2008](#)). Les facteurs

environnementaux favorisant les chemins hydrologiques via les horizons riches en carbone organique favorisent donc l'export de carbone organique dans les eaux de surface.

Tableau 2 Principaux facteurs naturels et environnementaux favorisant l'export de carbone

	Facteur	Description	Référence
Propriétés de la Matière Organique du Sol (MOS)	Quantité de MOS	Elevée	Aitkenhead and Mcdowell (2000) ; Kalbitz et al. (2000)
	Nature des MOS (C/N)	C/N élevé	Aitkenhead and Mcdowell (2000) ; Alvarez-cobelas and Angeler (2012) ; Amiotte-suchet et al. (2007)
Composition de la solution de sol	pH	Elevé	Grybos et al. (2009) ; Münch et al. (2002)
	Teneur en anions et en cations	Faible	(Beck et al. (1999) ; Münch et al. (2002)
Facteurs environnementaux	Température	Résultats contradictoires	(Kalbitz et al., 2004; Sarkkola et al., 2009; Stutter et al., 2007; Xu and Saiers, 2010)
	Humidité	Elevée	(Fiedler and Kalbitz, 2003; Grybos et al., 2009; Olivie-Lauquet, 2001)
	Texture	Grossière	Don and Schulze (2008)
	Précipitations	Elevées	Canham et al., 2004; Evans et al., 2005; Schmidt et al., 2010)
	Zones humides	Présence/ % élevé	Canham et al. (2004) ; Laudon et al. (2011)
	Pentes	Faibles	Cool et al. (2014) Inamdar and Mitchell (2006)
	% de forêt	Elevé	Cool et al. (2014) Laudon et al. (2011)
	Hauteur de la nappe souterraine	Elevée	Lambert (2013) Inamdar and Mitchell (2006) Strack et al. (2008)

1.2.2.3 Le carbone organique dans le réseau hydrographique en fonction des sources et du transport

La majeure partie de l'export de carbone organique a lieu pendant les évènements de crues (Dalzell et al., 2007; Morel et al., 2009; Wilson et al., 2013). Bass et al. (2011) ont estimé que 84 % l'export de COT était réalisé pendant les évènements de crues significatifs ($> 50 \text{ L.s}^{-1}$), qui représentent seulement 9 % de la période étudiée. Une méta-analyse indique qu'environ 86 % de l'export de COD issu des BV forestiers est exporté durant les crues (Raymond and Saiers, 2010). Les deux formes de carbone augmentent toutes les deux en crue mais pas de la même manière (Dhillon and Inamdar, 2014; Wiegner et al., 2009). Wiegner et al. (2009) observent une multiplication par 2 de la concentration en COD pendant les crues mais par 11 pour le COP. Cette différence semble être d'autant plus grande que l'évènement est extrême. Jeong et al. (2012) montrent qu'un seul évènement représentant 20 % des

précipitations annuelles était responsable de 62 % et 23% du flux annuel en COP et en COD respectivement.

1.2.2.3.1 Carbone organique dissous

La teneur en COD d'un cours d'eau varie très fortement à l'exutoire des bassins versants et ceci tout au long d'un cycle hydrologique annuel et quel que soit la taille des bassins. Les concentrations en COD sont généralement plus élevées lors de la période hivernale que lors de la période estivale, avec, en climat tempéré, des teneurs en COD maximales à la fin de l'automne lors de la reprise des écoulements (Clark et al., 2008; Cooper et al., 2007; Dawson et al., 2008; Inamdar et al., 2008). Le ratio (dCOD/dQ) (variation du COD en fonction du débit) montre des minimums au printemps et en été et des maximums en automne et hiver, ce qui suggère des sources qui varient entre les saisons. Durant les crues dans la période de dormance, la récession des concentrations en COD est toujours plus importante que celle du débit, suggérant des flush de COD issus de détritus jeunes stockés dans la zone riparienne (Butturini and Sabater, 2000). Les variations saisonnières en Carbone 14 indiquent qu'un carbone plus récent et plus labile (plancton et plantes terrestres) est transporté au printemps et en été.

Un modèle conceptuel semble faire consensus depuis quelques années pour expliquer les concentrations dans le cours d'eau en fonction du débit (Lambert, 2013; McGlynn and McDonnell, 2003b). La dynamique du COD dans les cours d'eau serait contrôlée par le mélange de plusieurs réservoirs de COD spatialement distincts dans le bassin versant, en fonction des chemins hydrologiques impliqués. Les diminutions en concentration observées pendant les phases de récession du débit pourraient être attribuées aux effets combinés d'une diminution de la participation des zones ripariennes en tant que source du COD et à l'apport d'eau appauvrie en COD en provenance des versants (Hood et al., 2006; McGlynn and McDonnell, 2003a, 2003b). Selon cette hypothèse, l'évolution saisonnière des concentrations en COD à l'exutoire des bassins versants résulterait de la connexion/déconnexion dans le temps de différents réservoirs spatialement distincts et possédant des stocks illimités (zone riparienne) ou limités (versants) de COD (Inamdar and Mitchell, 2006; Morel et al., 2009; Sanderman et al., 2009). Sur l'ensemble des crues échantillonnées par Lambert (2013) l'évolution de la contribution relative de ces deux composantes (nappe de versant et zone humide) présente la même dynamique. La contribution des horizons superficiels de la zone humide augmente lors de la phase de montée du débit pour atteindre un maximum au pic de crue, puis décroît tout en restant

significative lors de la décrue. Les eaux de versant arrivent au moment du pic de crue ou juste avant, et dominent les apports de COD lors de la phase de diminution du débit. La relation d'hystérésis antihoraire observées entre les concentrations en COD et le débit s'expliquent par les variations des contributions relatives de ces deux composantes hydrologiques (Lambert, 2013).

1.2.2.3.2 Carbone organique particulaire

La dynamique du COP et du COD en crue est différente. Pendant les événements extrêmes, le COD est dilué au pic de débit alors que le COP continue d'augmenter. En général, le pic de COP apparaît avant le pic de COD (Coynel, Etcheber, et al., 2005; Jeong et al., 2012), et les vitesses d'augmentation/diminution des concentrations sont plus importantes pour le COP (Johnson et al., 2006; Oeurng et al., 2011; Pawson et al., 2012). De plus, plusieurs auteurs observent une diminution des concentrations en COP pondérées par le débit pour des crues successives, ce qui suggère l'épuisement du stock de COP mobilisable alors que ce comportement n'est pas observé pour le COD (Coynel, Etcheber, et al., 2005; Pawson et al., 2008). Contrairement au COD qui est lié principalement à la dynamique de la nappe souterraine dans le BV, les concentrations en COP sont donc liées soit à l'érosion des sols par le ruissellement de surface soit à la remise en suspension des sédiments de la rivière (Coynel, Etcheber, et al., 2005; Dhillon and Inamdar, 2014). Coynel et al. (2005a) ont montré également une modification du sens de l'hystérésis du sens horaire au sens antihoraire de octobre à décembre. Les auteurs suggèrent alors que pendant les premières crues, le COP provient de la litière de la zone riparienne, de la resuspension du lit de la rivière riche en COP ou de couches facilement érodables ; et que pendant les dernières crues, le COP provient du ruissellement de surface sur un sol plus compacté, relativement résistant à l'érosion et moins riche en COP.

1.2.2.4 Etudes à long-terme

Les concentrations en COD ont augmenté dans beaucoup de rivières (mais pas toutes) en Europe et en Amérique du Nord durant les 20 dernières années. Plusieurs hypothèses ont été formulées afin d'expliquer cette augmentation, mais aucune ne fait pour l'instant consensus auprès de la communauté scientifique. Les hypothèses sont : 1) la baisse des dépôts atmosphériques de soufre ; 2) les changements climatiques ; et/ou 3) les pratiques liées à l'usage des terres. S'il est clair que cette augmentation est probablement multifactorielle, Clark et al. (2010) plaident pour un effet important des dépôts acides, parfois masqué par les différences liées aux caractéristiques des BV et aux variabilités climatiques, à

travers une revue des articles récents parus sur le sujet. Les changements climatiques, de par les modifications des facteurs favorisant l'export de carbone organique, devraient à la fois la production de carbone organique et son transport (Delpla et al., 2009; Laudon et al., 2013; Oni et al., 2014).

1.2.3 Variabilité de l'export de phosphore dans les eaux de surface

1.2.3.1 Formes du phosphore et origine

Les 2 formes du phosphore (P) généralement considérées sont la fraction dissoute, majoritairement constituée des orthophosphates ($\text{PO}_4\text{-P}$), et le phosphore particulaire (PP). Le pourcentage de chaque forme dépend à la fois de la saison et des conditions hydrologiques dans le bassin versant (Puustinen et al., 2007). A l'échelle annuelle, le phosphore est principalement émis sous forme de phosphore particulaire pendant les crues les plus extrêmes (PP de 50% à 80%) (Edwards and Withers, 2008; Salvia-Castellví et al., 2005; Stutter et al., 2008).

Les sources « naturelles » de phosphore dans les sols sont en général très faibles. Dans les bassins versants forestiers ou les bassins montagneux peu anthropisés, les flux spécifiques de P ne dépassent pas $0,1 \text{ kgP.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$ (Heckrath et al., 2008; Vuorenmaa et al., 2002). Ainsi, le P est naturellement l'élément limitant pour la croissance de la plupart des végétaux. Les flux spécifiques dans les bassins versants anthropisés sont au contraire bien supérieurs (de l'ordre de $0,1$ à $2,5 \text{ kgP.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$ pour les bassins versants agricoles et de l'ordre de $0,5$ à $2,5 \text{ kgP.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$ pour les bassins versants urbains (Heckrath et al., 2008; Trevisan et al., 2012; Vuorenmaa et al., 2002).

1.2.3.2 Facteurs d'export

1.2.3.2.1 Sources ponctuelles

Le phosphore d'origine ponctuelle est majoritairement issu des eaux résiduaires urbaines, à l'instar de l'azote. Les effluents de STEP ont des concentrations comprises entre 1 mgP.L^{-1} (traitement tertiaire) et 20 mgP.L^{-1} (Withers and Jarvie, 2008) et sont majoritairement composé de phosphore dissous (80 à 90 % du phosphore total (Houhou et al., 2009; Neal et al., 2008)). Ces sources ont généralement des concentrations plus importantes que les sources diffuses et peuvent avoir un impact local important sur les concentrations dans les rivières (Edwards and Withers, 2008). Les caractéristiques et la dynamique d'export du P par les STEP étant les mêmes que pour l'azote (sauf lorsque les STEP bénéficient d'un

traitement de l'azote et non du phosphore ou inversement), cette partie ne sera pas détaillée dans ce manuscrit.

1.2.3.2.2 Sources diffuses

Quel que soit le type d'occupation du sol considéré, les pertes annuelles de P total ne représentent qu'une fraction négligeable des stocks de P dans le sol. Dans les bassins versants agricoles, l'export de phosphore se fait majoritairement pendant les crues (environ 90 %) dont environ 70 % à la fin de l'hiver et au débit du printemps (Withers and Jarvie, 2008). Les surfaces majoritairement impliquées dans l'export de P à l'échelle des bassins versant sont généralement faibles (de l'ordre de 10 à 15 %) (Heathwaite et al., 2005; Withers and Jarvie, 2008) et sont appelées « Critical Source Area » (CSA). Elles correspondent à des surfaces sensibles au ruissellement de surface ou à des zones de remontée de nappe et contiennent en même temps des grandes quantités de P stockées dans le sol ou à la surface du sol (Hahn et al., 2012; Haygarth et al., 2005; Shigaki et al., 2007).

Le ruissellement hortonien⁵ constitue un chemin hydrologique privilégié de l'export de P à cause d'une forte énergie de cisaillement, qui permet au P adsorbé sur les particules de sols d'être transféré par érosion (Lefrancois et al., 2007). L'export de P particulaire pendant les événements pluvieux est donc favorisé par des intensités de pluies importantes, ainsi que par une érodabilité importante (Shigaki et al., 2007). Dans le cas du ruissellement sur les surfaces saturées en eau (principalement près du cours d'eau et dans les zones de résurgence de nappe), l'enrichissement en phosphore des eaux de ruissellement vient des particules fines et de l'extraction de phosphore de la solution du sol (Hahn et al., 2012). La charge de l'eau de ruissellement en phosphore dépend également de la disponibilité dans le sol de phosphore labile à la surface du sol et donc des pratiques agricoles (Jacinthe et al., 2004; McDowell and Houlbrooke, 2009; McDowell et al., 2001). La contribution du ruissellement de subsurface a été peu étudiée dans la littérature. Cependant, des études récentes ont montré que ce chemin hydrologique peut exporter des quantités importantes de P sous forme dissoute lors d'événements pluvieux importants (Hahn et al., 2012; Svanbäck et al., 2014).

Il existe une bonne relation entre la quantité de P inorganique soluble dans le ruissellement de surface et la quantité de P dans la couche de sol après l'application de fertilisant minéraux (Allen and Mallarino, 2006). La quantité et la composition du P dans le

⁵ Ruissellement par dépassement de la capacité d'infiltration du sol

ruissellement dépend de facteurs comme la quantité et la qualité de la matière organique, l'affinité du P avec les particules du sol (potentiel d'adsorption) et le pH du sol (McDowell and Koopmans, 2006; Wilson and Xenopoulos, 2008). Les pertes par lessivage semblent elles êtres liées à la saturation du sol en P (Schoumans and Groenendijk, 2000) et aux propriétés du sol (Andersson et al., 2013). Ces dernières sont cependant faibles car l'eau perd progressivement sa charge en P en s'infiltrant, par adsorption sur la matrice du sol (Sharma et al., 2015).

L'export par ruissellement sur les surfaces perméables (zones agricoles, forestières,...) dépend des conditions antécédentes dans le bassin versant et de la pluviométrie, donc varie fortement pendant l'année, tandis que l'export par ruissellement sur les surfaces imperméables dépend plutôt de la disponibilité du P sur ces surfaces (même potentiel de ruissellement toute l'année). Celui-ci peut donc également représenter une source de P importante : dépôt atmosphérique, décomposition des débris végétaux, rejets industriels, activités résidentielles (lavage de voiture, fertilisation de jardins...), déjections animales, particules issues des rejets automobiles... (Dunk et al., 2008; Withers and Jarvie, 2008). Les concentrations dans le ruissellement urbain sont comprises entre 0,2 et 0,4 mgP.L⁻¹ dont environ 50 % sous forme dissoute (Withers and Jarvie, 2008).

Enfin, l'érosion des berges peut également représenter la source majeure de phosphore pendant les crues dans certains bassins versants agricoles (Lefrancois et al., 2007).

1.2.3.3 Le phosphore dans le réseau hydrographique en fonction des sources et du transport

1.2.3.3.1 Sources et dynamiques du phosphore à l'échelle du bassin versant

A l'échelle du bassin versant, la quantité de phosphore exporté dépend de la proportion entre les sources ponctuelles et diffuses dans le bassin versant (Bowes et al., 2005; Withers and Jarvie, 2008). L'export de P par les sources ponctuelles telles que les stations d'épuration dépend principalement du type de traitement utilisé. Généralement, les petites STEP (< 10 000 Equivalent-Habitant (EH)) ne comportent pas d'étapes de traitement du P, et leur impact sur les flux exporté peut donc être important. Les sources diffuses dépendent de nombreux facteurs, parmi lesquels on peut citer les chemins hydrologiques empruntés lors d'évènements pluvieux, les interactions avec les structures du territoire comme les zones tampons (Borin et al., 2010; Dorioz et al., 2006), la connectivité hydrologique des nappes souterraines avec des zones riches en P (Beven et al., 2005; Wolf et al., 2013) et les

apports en fertilisants sur les parcelles agricoles (Rodríguez-Blanco et al., 2013; Svanbäck et al., 2014)

La part des sources ponctuelles et des sources diffuses dans l'export de P à l'échelle du bassin versant varie fortement en fonction des sites et des conditions hydrologiques (saison, étiage/crue). Dans un large bassin versant du Royaume-Uni (220 000 km²) sur lequel on dénombre 100 STEP dont 7 de plus de 10 000 EH, Bowes et al. (2005) estiment que la part de ces sources ponctuelles présente une grande variabilité (entre 9 et 93 % du P total exporté annuellement). Les rivières impactées par les effluents sont caractérisées par des tendances typiques avec des fortes concentrations en période d'étiage (été et début d'automne) et des concentrations plus diluées durant les événements de crue en hiver. Les effluents traités par les systèmes d'assainissement non collectif peuvent également impacter l'export de P à l'échelle du bassin versant dans les zones rurales (Edwards and Withers, 2008), lorsque la connectivité hydrologique est importante (Eveborn et al., 2014).

Lors des crues dans les BV agricoles et forestiers, une forme d'hystérésis antihoraire est généralement observée entre les concentrations en P dissous et le débit, tandis qu'une forme d'hystérésis horaire est observée pour le P particulaire. Le sens horaire est interprété comme le temps que met la nappe à atteindre les horizons du sols riches en P (notamment la zone riparienne), tandis que le second est interprété comme la remise en suspension des sédiments de la rivière, dépendant à la fois des apports précédents et de la capacité d'export de la rivière (Dupas et al., 2015; Lefrançois et al., 2007; Outram et al., 2014; Rodríguez-Blanco et al., 2013; Stutter et al., 2008). De récents travaux sur un bassin versant à agricole ont montré que ce découplage entre P dissous et P particulaire se produit toute l'année sauf lors des crues printanières, où le P dissous et le P particulaire ont une dynamique synchrone, ce qui indiquerait que les transferts de P dissous et de P particulaires sont majoritairement dus au ruissellement de surface sur les CSA à cette période (Dupas et al., 2015).

1.2.3.3.2 Rétention/remobilisation dans le cours d'eau

Les processus de rétention du P dans le cours d'eau peuvent être très importants, notamment dans les bassins versants ou des sources diffuses (à dominance de phosphore particulaire) et des sources ponctuelles (à dominance de phosphore dissous) sont identifiées (Withers and Jarvie, 2008). Jusqu'à 90 % du P environ peut être immobilisé temporairement pour certaines conditions de très basses eaux et de prélèvements

biologiques maximaux (Jarvie et al. 2011). Ce phosphore est ensuite susceptible d'être remobilisé lors des crues (Huisman et al., 2013; Jarvie et al., 2011). Ces processus de rétention/remobilisation semblent être déterminants pendant la majeure partie de l'année (Withers and Jarvie, 2008), notamment dans les bassins versants où le ruissellement de surface et de subsurface n'est pas prédominant (Dupas et al., 2015). A l'instar de l'azote, le temps de séjour de l'eau peut être un facteur primordial dans la dynamique de rétention de du phosphore (de Klein and Koelmans, 2011). La rétention ne modifie pas seulement les quantités de P exportés mais également les formes de P dans la rivière. Les études estimant le temps d'absorption/précipitation sous forme particulaire du P (« uptake length ») dans les rivières montrent une forte variabilité spatio-temporelle avec des processus très rapides (de la seconde à l'heure) (Mulholland et al., 2002; Withers and Jarvie, 2008).

Les organismes vivants aquatiques (macrophytes, périphyton, phytoplancton, bactéries...) contrôlent également l'export de P en assimilant le phosphore dissous et en le restituant sous forme organique en mourant, avec un « effet retard » que l'on peut considérer comme de la rétention (Withers and Jarvie, 2008).

L'aménagement de cours d'eaux perturbe également le cycle du phosphore en rivière par la déconnexion des cours d'eaux de leur ripisylve ou de leurs annexes hydrauliques (diminution du temps de résidence, diminution des échanges avec la zone hyporéique, ... (Withers and Jarvie, 2008). Ces perturbations affectent généralement les cours d'eau de façon chronique et selon un gradient croissant de l'amont vers l'aval du bassin versant (Bowes et al. 2003; Jarvie et al. 2010).

Les processus de rétention dans le cours d'eau peuvent mener à une surestimation de la fraction de P issu des sources agricoles dans les bassins versants mixtes (agricoles et urbain/rural). En effet, la fraction de P issu des stations d'épurations qui sédimente lors des étiages et qui est remise en suspension lors des crues, n'est pas différenciée de la fraction issue de sources agricoles (Jarvie et al., 2012).

1.2.3.3.3 Zones tampons

Selon leur nature, leur position au sein du BV ou encore leurs dimensions, les zones tampons (notamment décrites dans la section 1.2.1.3.2.3) n'ont pas le même impact sur l'atténuation de l'export de P dans le bassin versant (Borin et al., 2010; Dorioz et al., 2006). Michaud et al. (2007) évaluent de l'ordre de 25% à 30% la diminution des flux de phosphore total exporté après la mise en place de dispositifs enherbés et de ripisylves dans des bassins versants de

grandes cultures du Sud-Québec. Le rendement du dispositif est fonction de plusieurs caractéristiques comme le type de sol, le type de végétation et son âge (Dorioz et al., 2006). Ces auteurs insistent cependant sur le nécessaire entretien de ces zones tampons afin qu'elles ne deviennent pas des sources de contaminants au bout d'un certain nombre d'années.

1.3 Synthèse et objectifs de la thèse

La synthèse des sources d'azote, de carbone et de phosphore et des conditions d'export de ces nutriments montrent que la question de l'eutrophisation des eaux ne peut pas être réduite à des actions de remédiation simples. D'une part, l'export de N, C et P est affecté par de nombreux facteurs naturels et anthropiques, parfois incertains (ex : le climat), parfois peu connus (ex : les chemins hydrologiques). D'autre part, la dynamique des nutriments à l'échelle du BV, de l'évènement pluvieux aux variations intra-annuelles, est associée à de nombreux facteurs comme la distribution de l'usage des terres dans l'espace, les caractéristiques du BV, le calendrier des activités agricoles, etc...

Les études scientifiques sur les facteurs favorisant l'export de N et de P (comme la quantité ou le type de fertilisation) appliquées à des environnements très différents, permettent d'établir un large catalogue de « bonnes pratiques » pour les différents types de sources associées. L'application de ces pratiques est la clé de l'efficacité des actions de remédiation qui doivent être largement encouragées.

A l'échelle du BV, certaines observations sur les concentrations en nutriments dans les cours d'eau et les flux associés font consensus auprès de tous les auteurs (ex : l'impact de l'usage des terres) mais d'autres semblent être très liés aux caractéristiques du BV et au contexte hydroclimatique. Si ces observations ont de fortes implications dans la compréhension des processus globaux à une échelle large, il semble très difficile, par exemple, d'évaluer précisément le risque d'export lors d'un évènement pluvieux, pour différentes conditions hydrologiques dans un BV.

Comme il a été exposé dans les sections précédentes, l'export de nutriments varie du court-terme (minute au jour) au long-terme (années) à l'échelle d'un bassin versant (Baurès et al., 2013; Chen et al., 2011; Li et al., 2009; Razmkhah et al., 2010; Rouxel et al., 2011; Zhou et al., 2007). La méthodologie doit donc être adaptée en conséquence, via l'utilisation de plusieurs types d'expérimentations. La Figure 3 présente les étapes théoriques envisageables pour l'évaluation de cette variabilité à l'échelle du bassin versant.

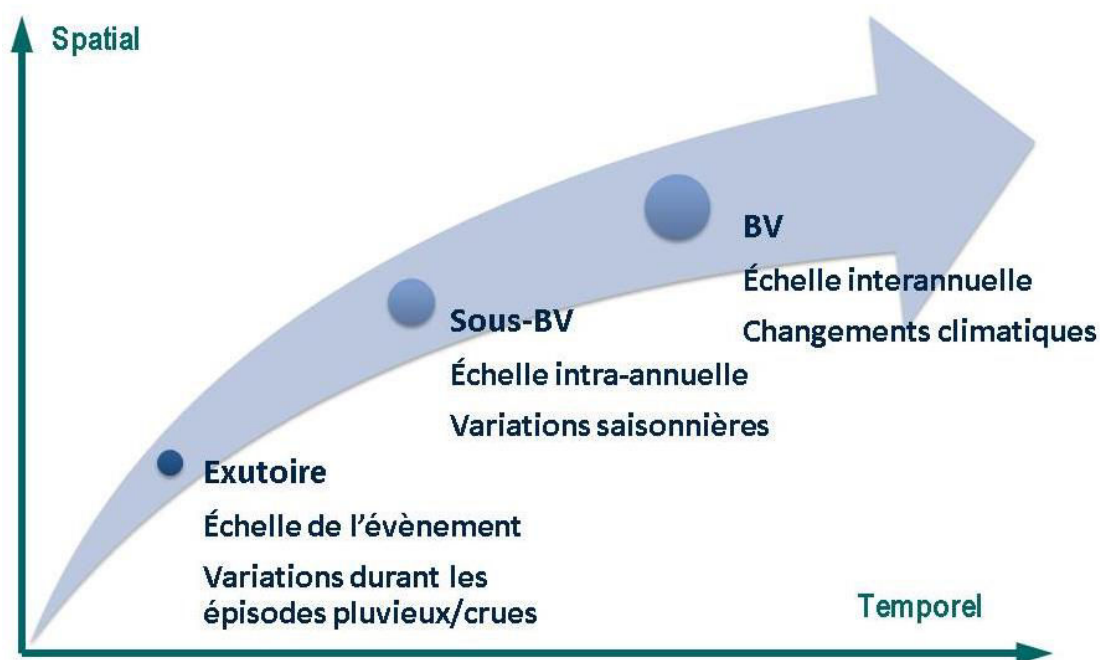


Figure 3 Représentation des principales étapes nécessaires à l'évaluation de la variabilité spatio-temporelle de l'export de nutriments à l'échelle du bassin versant (d'après Causse et al., soumis)

3 types d'expérimentations peuvent être mises en œuvre à l'échelle du bassin versant pour évaluer la variabilité spatio-temporelle (VST) de l'export de nutriments : les campagnes de prélèvements ponctuels, les prélèvements automatiques et la mesure haute fréquence.

Généralement, les opérateurs locaux en charge de la gestion de l'eau (syndicats de bassin versant, communautés de communes,...) produisent des données mensuelles sur une dizaine de points du BV étudié depuis une dizaine d'années. Plusieurs auteurs utilisent ces données afin d'évaluer la VST par des analyses statistiques (Chang, 2008; Kauffman et al., 2011; Shrestha and Kazama, 2007; Simeonov et al., 2003; Singh et al., 2005).

Certaines équipes de recherche ont développés leur propre programme d'échantillonnage intensif sur des bassins versants pilotes, généralement basés sur une fréquence quotidienne ou hebdomadaire, mais seulement sur une ou quelques stations (Aubert et al., 2014; Jarvie et al., 2008; Royer et al., 2006). D'autres auteurs abordent la VST à travers l'étude d'évènements à court-terme comme les évènements pluvieux (Blanco et al., 2010; Gao et al., 2004; Udawatta et al., 2006; Zhu et al., 2012). Récemment, de nouveaux outils de terrain (sondes, analyseurs en ligne,...) ont permis d'obtenir des résultats à très haute fréquence (1 mesure toute les 15 min), généralement sur une seule station (Aubert et al., 2014; Carey et al., 2014; Cassidy and Jordan, 2011; Sandford et al., 2013). Ces méthodes permettent plusieurs avancées dans la compréhension de l'export de nutriments mais la diversité des

BV et la méconnaissance de certains mécanismes sont toujours une difficulté dans l'analyse des données expérimentales.

Les 3 types d'expérimentation ont chacun des avantages et des inconvénients basés sur la capacité à évaluer la variabilité spatiale (S) et temporelle (T) de l'export de nutriments, ainsi que leur représentativité des événements à court terme (R). Ces avantages et inconvénients peuvent être illustrés par la Figure 4. Les campagnes de prélèvements permettent de couvrir une forte variabilité spatiale et donc de comparer les comportements de sous-bassins versants en fonction de leurs caractéristiques. Cependant, ces campagnes sont très difficilement réalisables à une haute fréquence à cause du temps nécessaire et du coût-opérateur engendré (Bowes et al., 2009; Salvia-Castellví et al., 2005). De plus, la représentativité des échantillons est limitée lors d'événements à court-terme (épisodes pluvieux, dysfonctionnement de STEP,...) par le prélèvement d'un seul échantillon (Bowes et al., 2009; Walling et al., 2008). A l'opposé, les prélèvements automatiques permettent une bonne représentativité des événements à court-terme (généralement entre 12 et 48 échantillons par crue), mais sont limités spatialement par le coût initial des appareils et la logistique nécessaire sur le terrain (Blanco et al., 2010; Joo et al., 2012; Tiemeyer et al., 2006). Enfin, la mesure haute fréquence est le meilleur outil pour la variabilité temporelle de la qualité de l'eau car elle permet d'évaluer toutes les variations au cours de plusieurs années et non seulement des événements ciblés (Etheridge et al., 2014; Outram et al., 2014; Sandford et al., 2013). Cependant, elle requiert de forts investissements initiaux et est donc généralement limitée à un seul point de mesure. Elle ne permet pas non plus d'évaluer tous les paramètres de la qualité de l'eau, mais seulement certains paramètres précis (ex : nitrates et COD). Enfin, la maintenance peut être importante en fonction de la robustesse des appareils.

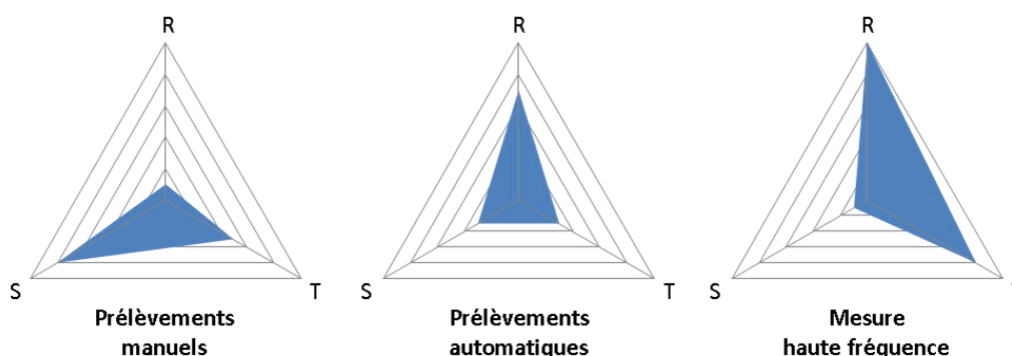


Figure 4 Radars des 3 types d'expérimentations basées sur leur capacité à évaluer la variabilité spatiale (S) et temporelle (T) de l'export de nutriments, ainsi que leur représentativité des événements à court terme (R) (d'après Causse et al., soumis)

Lors de ce travail, les 3 expérimentations ont été utilisées sur un même bassin afin de décrire au mieux les mécanismes hydrologiques et biogéochimiques impliqués dans la VST de l'export de nutriments de l'échelle de la minute à l'échelle de l'année. Trois situations « à risque » ont été particulièrement étudiées : 1) la période estivale, correspondant à la période de développement des algues (campagnes de prélèvements ponctuels de Mai à Août 2013 sur 32 sous-bassins versants) ; 2) la période de fertilisation printanière, avant le développement des algues dans la baie (campagnes de prélèvements ponctuels (décrue) sur 32 sous-bassins versants et prélèvements automatiques en crue sur 3 sous-bassins versants de Février à Juin 2014 ; et 3) les événements pluvieux pendant l'année (prélèvements ponctuels (décrue) sur 32 sous-bassins versants et prélèvements automatiques en crue sur 3 sous-bassins versants de Mai 2013 à Juin 2014 et mesure haute fréquence toutes les 15 minutes à l'exutoire de deux bassins versants de Janvier à Décembre 2014).

Peu utilisée dans la littérature, la mesure simultanée de toutes les formes de nutriments a également été utilisée. Celle-ci doit permettre d'améliorer la compréhension des sources et des processus de transfert de ces nutriments à l'échelle du bassin versant et d'obtenir une vision globale de l'export de contaminants lors de situations à risque.

A travers cette approche intégrée, les résultats issus de cette thèse visent à améliorer la compréhension de certains phénomènes intervenant dans l'export des nutriments ainsi que les conseils en termes de priorisation des actions de remédiation de l'excès de nutriments dans les eaux de surface.

Matériels et Méthodes

2 Matériels et méthodes

2.1 Méthodologie générale

La démarche méthodologique est présentée sur la Figure 5. La première étape est le choix des sites d'étude parmi les bassins versants à algues vertes de Bretagne, basé sur des critères à la fois techniques (ex : instrumentation du BV) et pratiques (ex : distance site-laboratoire). Deux volets ont ensuite été menés en parallèle :

- Un volet « Recueil et traitement des données existantes », qui associe l'ensemble des données susceptibles de servir à l'interprétation de la variation de la qualité de l'eau à l'échelle du bassin versant (pluviométrie, pratiques agricoles, rejets de STEP, hydromorphologie,...), et l'exploitation de ces données intégrant notamment l'extrapolation de valeurs manquantes, l'estimation de pratiques moyennes de fertilisation, la définition du « temps de pluie »....
- Un volet « expérimental » regroupant la définition des types d'expérimentation, les campagnes de prélèvements, et l'exploitation des résultats expérimentaux. Trois types d'expérimentations ont été réalisées : 1) des campagnes de prélèvements sur le cours d'eau principal et les affluents de deux BV ; 2) des prélèvements automatiques sur 3 stations d'un BV ; 3) la mesure en continu (toutes les 15 minutes) à l'exutoire des 2 BV.

Enfin, la synthèse des deux volets permet de faire le lien entre les variations de la qualité de l'eau observées et le « territoire ». La part expérimentale de ce travail est de loin la plus importante au regard du temps consacré aux trois types d'expérimentations mises en place.

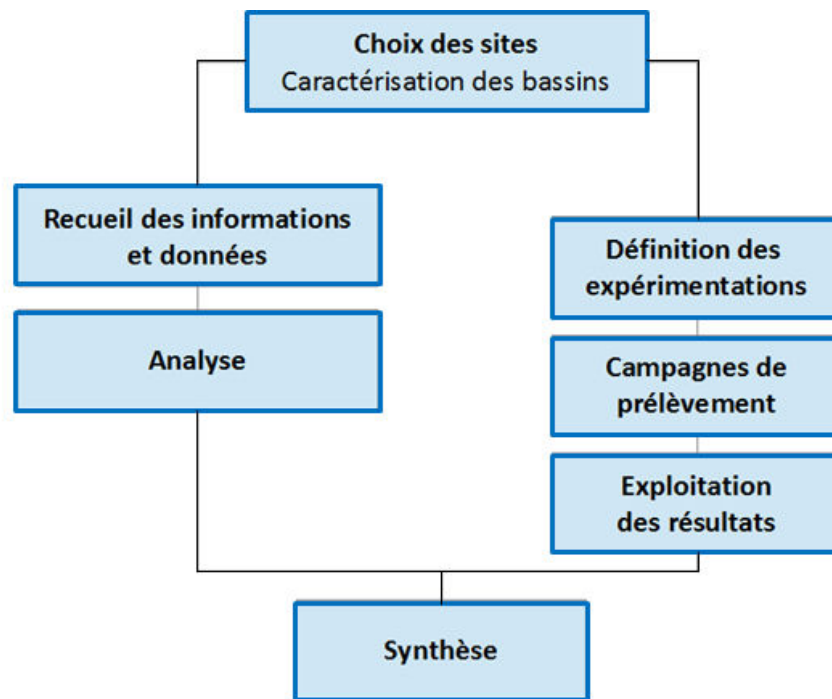


Figure 5 Méthodologie générale

2.2 Sites d'étude

2.2.1 Sélection des sites d'étude

En Bretagne, les 8 baies concernées par le Plan de lutte contre les algues vertes (Dalmas et al., 2010) regroupent au total 23 bassins versants (Figure 6).

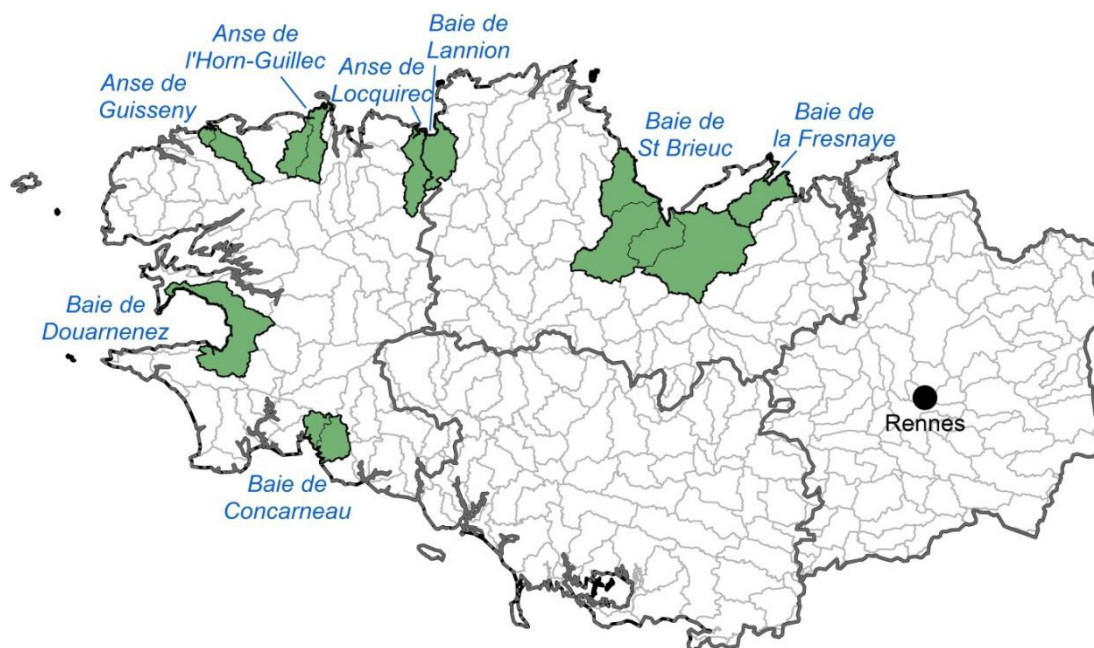


Figure 6 Bassins versants de Bretagne et Bassins versants concernés par le Plan de lutte contre les algues vertes (en vert)

Les sites de l'étude ont été sélectionnés sur la base de plusieurs critères d'ordre scientifique et pratique qui sont principalement : 1) leur relative homogénéité géologique sur toute le bassin versant ; 2) une géologie favorisant les transferts rapides de polluants vers les cours d'eau lors d'évènements pluvieux ; 3) la présence d'une station hydrologique opérationnelle à l'exutoire du BV ; 4) la distance site-laboratoire ; 5) une faible surface, qui permette de couvrir une échelle spatiale fine ; et 6) l'absence de barrage (qui complexifierait l'analyse à l'échelle du BV). Les caractéristiques des BV à algues vertes en ce qui concerne ces critères sont résumés dans le tableau suivant (Tableau 3). Certains bassins versants sont regroupés par baie dans le tableau, étant donné leur faible superficie (c'est le cas par exemple des bassins versants de la baie de Douarnenez).

Tableau 3 Critères sélectifs des sites d'étude (-- critère éliminatoire ; - critère négatif ; + critère positif ; ++ critère très positif ; Hydro. : présence d'une station hydrologique opérationnelle)

Bassin versant	Barrage	Surface	Géologie	Hydro.	Distance
Alanan	+	++	-	--	-
Quillimadec	+	+	-	--	-
Guillec	+	+	+	-	-
Horn	+	+	+	-	-
Lesnevard	+	++	-	--	-
Moros - Minaouet	--	+	-	-	-
Douarnenez	+	++	+	--	--
Frémur	+	+	+	+	++
Gouessant	--	-	-	++	++
Gouët	--	-	-	+	++
Ic	+	+	++	+	++
Urne	+	+	-	+	++
Yar	+	+	+	+	-
Douron	+	+	-	--	-

Les deux bassins versants « à algues vertes » de l'Ic et du Frémur (Côtes d'Armor) ont été retenus comme sites d'études sur la base de ces critères. Trois types d'expérimentations ont été menés entre mai 2013 et décembre 2014 afin d'évaluer la variabilité spatio-temporelle intra-annuelle de l'export de nutriments à l'échelle du bassin versant, et particulièrement l'impact des « situations à risque » d'export de nutriments sur ces deux sites.

2.2.2 Caractéristiques générales

Le bassin versant (BV) de l'Ic (Côtes d'Armor) a une superficie de 86 km². L'Ic, son cours d'eau principal, parcourt 18 km sur le bassin avant de se jeter dans la baie de St Brieuc à Binic (Figure 7).

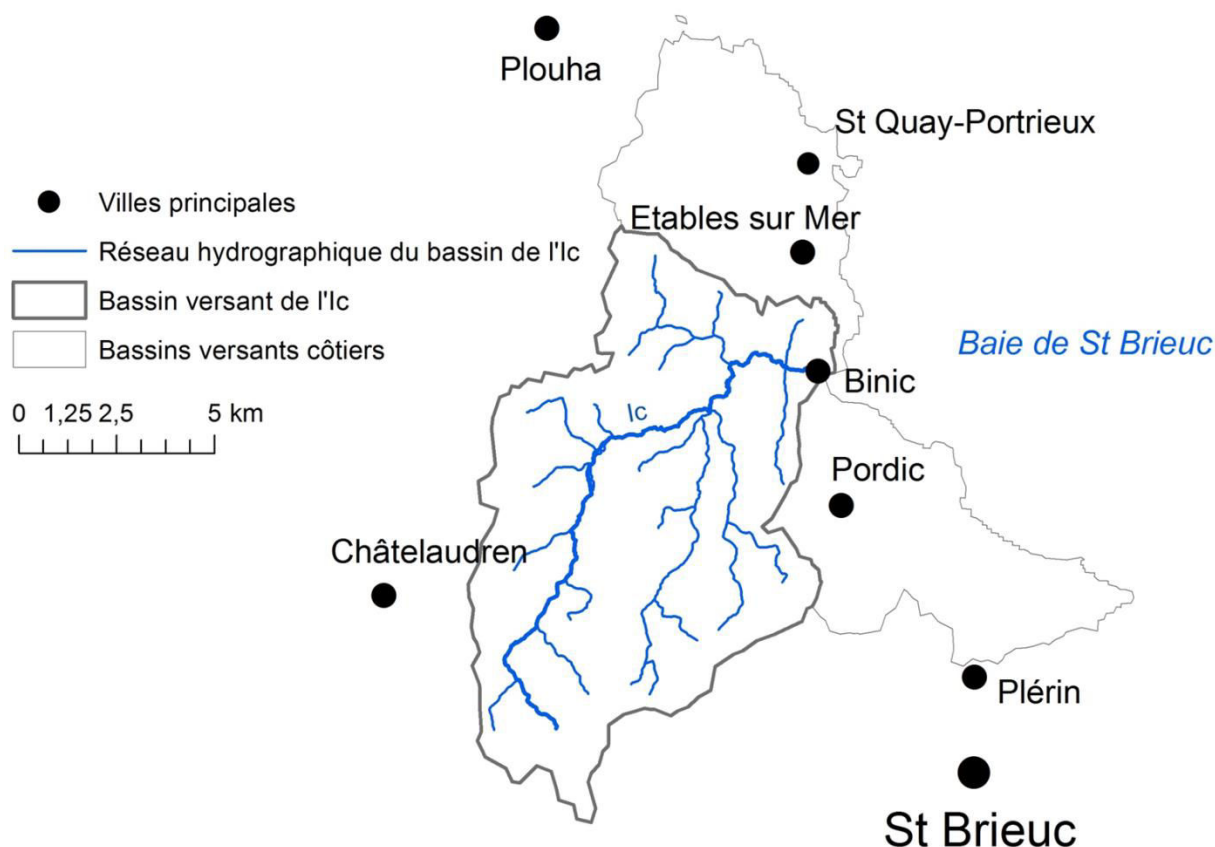


Figure 7 Situation géographique et hydrographie du bassin versant de l'Ic

De nombreux programmes d'études et d'interventions ont été réalisés sur le BV (Bretagne Eau Pure (2000/06, DIREN (2007)) ; Prolittoral (2002/06, CEVA (2007)) ; Aquisafe (Rouault et al., 2015) ; GP5 (2007/13, GP5 (2014)). Les résultats de ces programmes ont permis une amélioration de la qualité de l'eau sans toutefois respecter la valeur de 50 mg.L⁻¹ en nitrates imposée par la directive européenne pour la production d'eau potable (91/676/CEE). De fait, la station de production d'eau potable de Binic a dû être fermée en 2009 afin d'éviter que la France ne soit condamnée par l'Europe pour non-respect de la directive nitrates (sanctions financières). Outre cet impact sanitaire majeur, la zone côtière du BV de l'Ic subit régulièrement des épisodes de contamination bactériologique incompatible avec les activités de culture marine et de pêche à pied. Le risque sanitaire était considéré comme fort à très fort et permanent en 2013 pour la pêche à pied sur la plage de la Banche à Binic

(Chevé et al., 2014), et la zone est actuellement classé « B »⁶ au niveau sanitaire ([Arrêté du 13 juillet 2012](#))

Le bassin versant du Frémur (Côtes d'Armor) a une superficie (77 km²) et un linéaire de cours d'eau principal (18,5 km) comparables au bassin de l'Ic. Le Frémur se jette dans la baie de la Fresnaye au niveau de Port-à-la-Duc (Figure 8).

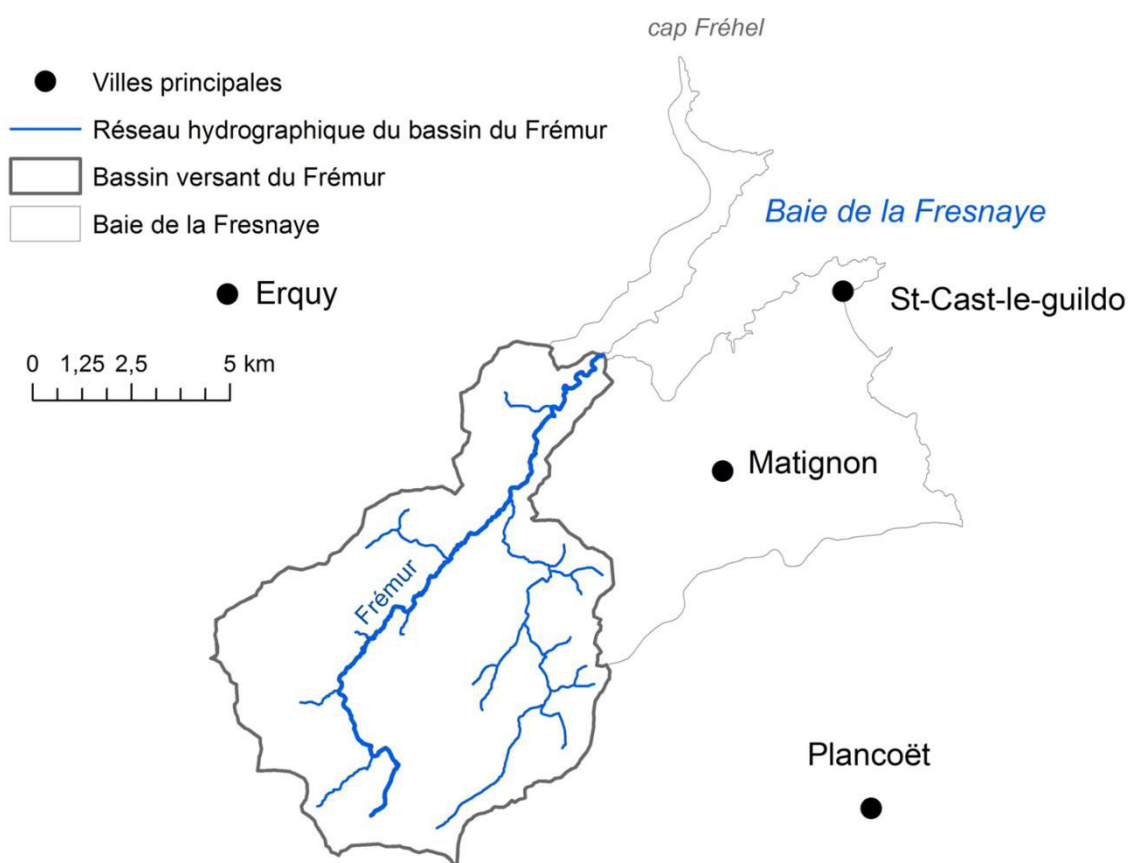


Figure 8 Situation géographique et hydrographie du bassin versant du Frémur

Il est parmi les plus drainés des bassins versant à algues vertes (le pourcentage de parcelles agricoles drainées artificiellement est important), ce qui peut favoriser les transferts rapides de nutriments vers la rivière lors des événements pluvieux. Les programmes Prolittoral (2002/06, [CEVA \(2007\)](#)) et GP5 (2007/13, [GP5 \(2014\)](#)) ont été réalisés sur le bassin. Depuis quelques années, des proliférations d'algues brunes ont été observées dans la baie à la place des algues vertes (Communauté de communes de Matignon, 2012). A l'exutoire du Frémur, la zone côtière de la baie de la Fresnaye est en classement sanitaire C⁷. Depuis 1989, le gisement de coquillages dans la baie n'a fait l'objet d'aucune exploitation professionnelle.

⁶ Classement sanitaire B : commercialisation des coquillages après passage dans un bassin de purification ; pêche à pied possible mais précautions indispensables avant la consommation des coquillages

⁷ Classement sanitaire C : commercialisation après traitement ; pêche à pied de loisir interdite

Sur le bassin versant, les teneurs en bactéries *Escherichia coli* oscillent entre 10^3 et 10^5 cellules.100mL⁻¹ à Montbran (Syndicat mixte Arguenon-Penthièvre, 2011).

2.2.3 Contexte des expérimentations

Les bassins versants à algues vertes ont des caractéristiques différentes même s'ils sont situés sur une zone géographique relativement restreinte. Si ce mémoire a pour but d'améliorer les connaissances de l'export de nutriments « dans les bassins versants à algues vertes », il faut toutefois rappeler qu'en fonction d'un certain nombre de paramètres (géologiques, climatiques, agricoles...), les conclusions tirées sur les bassins versants de l'Ic et du Frémur ne peuvent pas s'appliquer simplement sur les autres bassins. Les points particuliers à prendre en compte sont détaillés dans les paragraphes ci-dessous.

2.2.3.1 Pluviométrie des sites d'étude

Il existe un gradient Est/Ouest en termes de pluviométrie annuelle sur la Bretagne, les valeurs pouvant aller du simple (500 mm) au triple (1500 mm). L'Ic et le Frémur sont soumis à une pluviométrie moins importante que les autres BV à algues vertes (Figure 9), avec une moyenne annuelle respective de 733 mm pour le Frémur (1985-2014) et 745 mm pour l'Ic (1986-2014) (données Météo France).

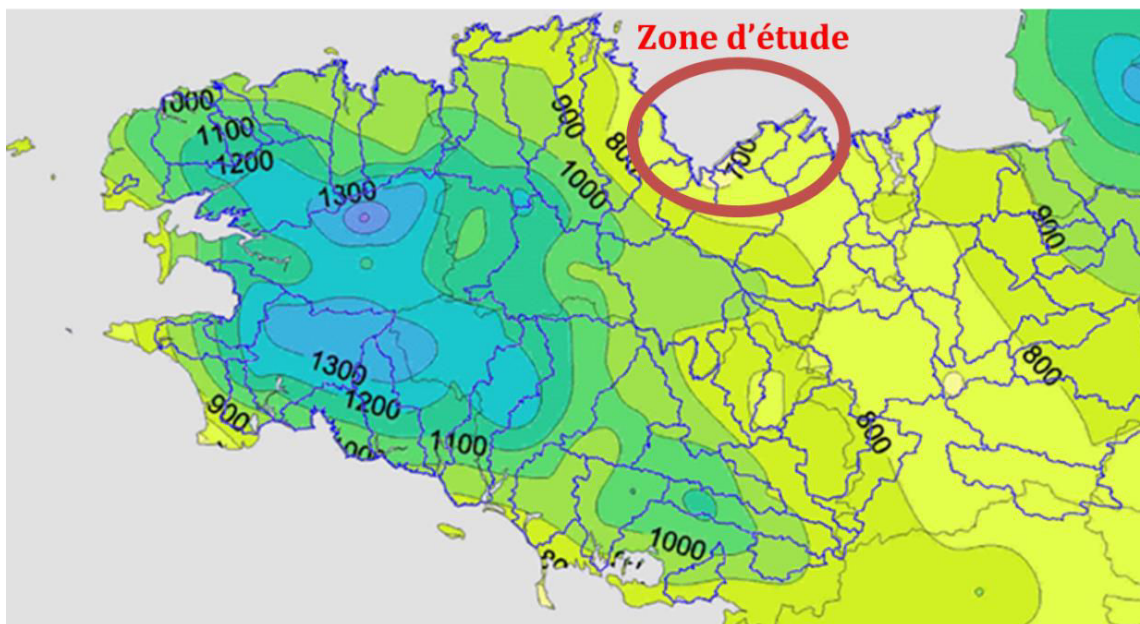


Figure 9 Pluviométrie annuelle moyenne (mm) en Bretagne calculée sur la période 1981-2010 (Source : Météo France/Bretagne Environnement)

2.2.3.2 Pluviométrie pendant la période d'expérimentation

La durée de la période d'expérimentation étant d'environ un an (entre mai 2013 et décembre 2014), les observations doivent être reliées à la pluviométrie de cette période. Les données de pluviométrie de 2013 et 2014 ont donc été comparées aux données historiques de pluviométrie sur les stations de Quintenic (1985-2014) et de Saint Brieuc (1986-2014), respectivement situées à environ 2 et 3 km du bassin versant du Frémur et de l'Ic. Sur la Figure 10, très peu de différences sont observées entre les cumuls mensuels historiques de précipitations des deux stations, ce qui implique que les deux BV semblent comparables pour la pluviométrie. Cependant, des différences importantes peuvent apparaître au cours d'une même année, comme pour le mois de janvier 2014 (Ic : 161 mm ; Frémur : 129 mm). Pour la station de Saint Brieuc (Ic), l'été 2013 est situé dans le quartile inférieur, l'automne 2013 dans la médiane tandis que l'hiver et le printemps 2014 ont subi de fortes précipitations par rapports aux années « médianes » atteignant parfois le maximum historique (janvier 2014).

Compte-tenu des valeurs pluviométriques enregistrées pendant la période d'expérimentation et des médianes annuelles, un été plus sec et un hiver plus humide caractérisent notre période d'étude.

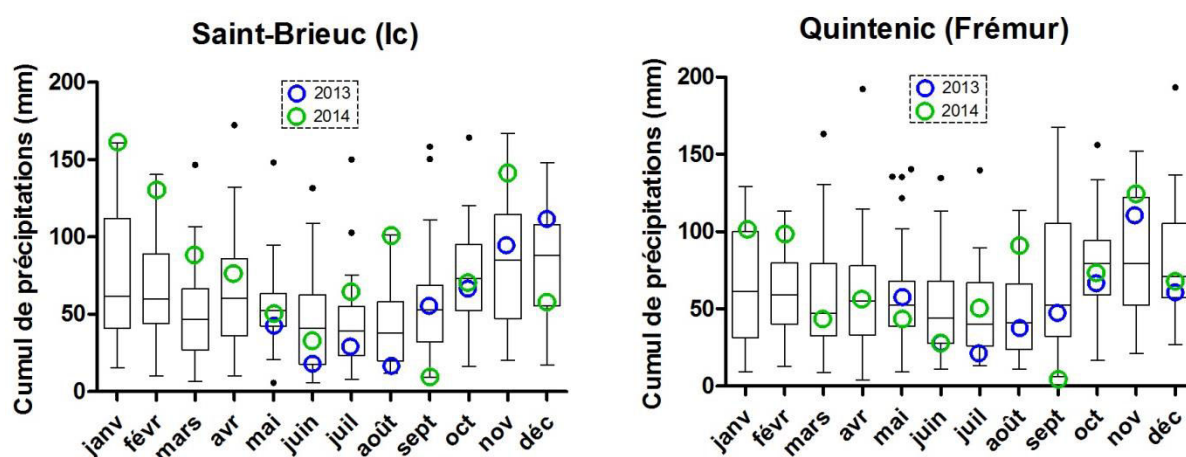


Figure 10 Cumuls mensuels historiques de précipitations sur les stations de Saint-Brieuc (1986-2014) et de Quintenic (1985-2014) et lors des expérimentations (2013 - 2014) (source : Météo France)

2.2.3.3 Contexte géologique

Les sites d'étude ont été choisis pour leur relative homogénéité géologique, ainsi que pour la nature du substratum susceptible de favoriser les transferts rapides de nutriments. Le BV de l'Ic est majoritairement constitué de schistes, de grès et de roches grenues ([Pays de Saint-](#)

Brieuc, 2010). Le BV du Frémur est majoritairement constitué de schistes et de granulites (Communauté de communes de Matignon, 2012). Plus d'informations sont apportées dans la section 2.4.1.2.

2.2.3.4 Contexte local

Comme cité précédemment, le bassin versant du Frémur est particulier car c'est l'un des bassins versants le plus artificiellement drainé des bassins versants à algues vertes bretons (drains artificiels sous les parcelles agricoles). Cette particularité, qui implique une rapidité accrue des transferts de polluants lors des épisodes pluvieux, doit être prise en compte pour l'extrapolation des résultats à d'autres bassins versants. Le pourcentage des parcelles concernées atteint 14,8 % de la Surface Agricole Utile (SAU) d'après les données disponibles (Communauté de communes de Matignon, 2012).

2.3 Expérimentations

2.3.1 Méthodologie expérimentale

Trois types d'expérimentations ont été réalisées sur les bassins versants de l'Ic et du Frémur (Tableau 4): 1) des campagnes de prélèvements ponctuelles de mai 2013 à mai 2014 sur 32 points (16 points sur chaque BV) à une fréquence hebdomadaire durant l'été (mai-août 2013) et mensuelle durant le reste de l'année en fonction des conditions hydroclimatiques ($\text{Pluie}_{24h} > 5\text{mm}$) ; 2) des prélèvements automatiques asservis au temps sur 3 stations du Frémur lors de 8 crues⁸ (1 crue avant la période légale de fertilisation et 7 crues après) sur la période février - juin 2014 ; et 3) des mesures en continu toutes les 15 minutes définies comme « haute fréquence » sur les stations proches de l'exutoire de l'Ic et du Frémur de janvier 2014 à décembre 2014.

Tableau 4 Méthodologie expérimentale de l'étude (Ponct. : Ponctuels ; Prélèv. : Prélèvements ; HF: Haute-fréquence ; * Hebdomadaire durant l'été 2013 puis mensuel en fonction des conditions hydroclimatiques de septembre à juin 2014)

Expérimentation	Couverture spatiale	Pas de temps	Période
Campagnes ponct.	16 points	Hebdomadaire*	1 an
Prélèv. auto	3 parmi les 16	Horaire	Printemps
Mesure HF	1 parmi les 3	15 min	1 an

⁸ La crue est définie par l'augmentation du débit du cours d'eau sur une courte période suite à un évènement pluvieux

2.3.2 Choix des points de prélèvement

Seize points de prélèvements ont été sélectionnés sur chacun des bassins versants de l'Ic et du Frémur afin de couvrir la majeure partie du réseau hydrographique et prendre en compte la diversité des influences agricoles, résidentielles et forestières (Figure 11 et Figure 12).

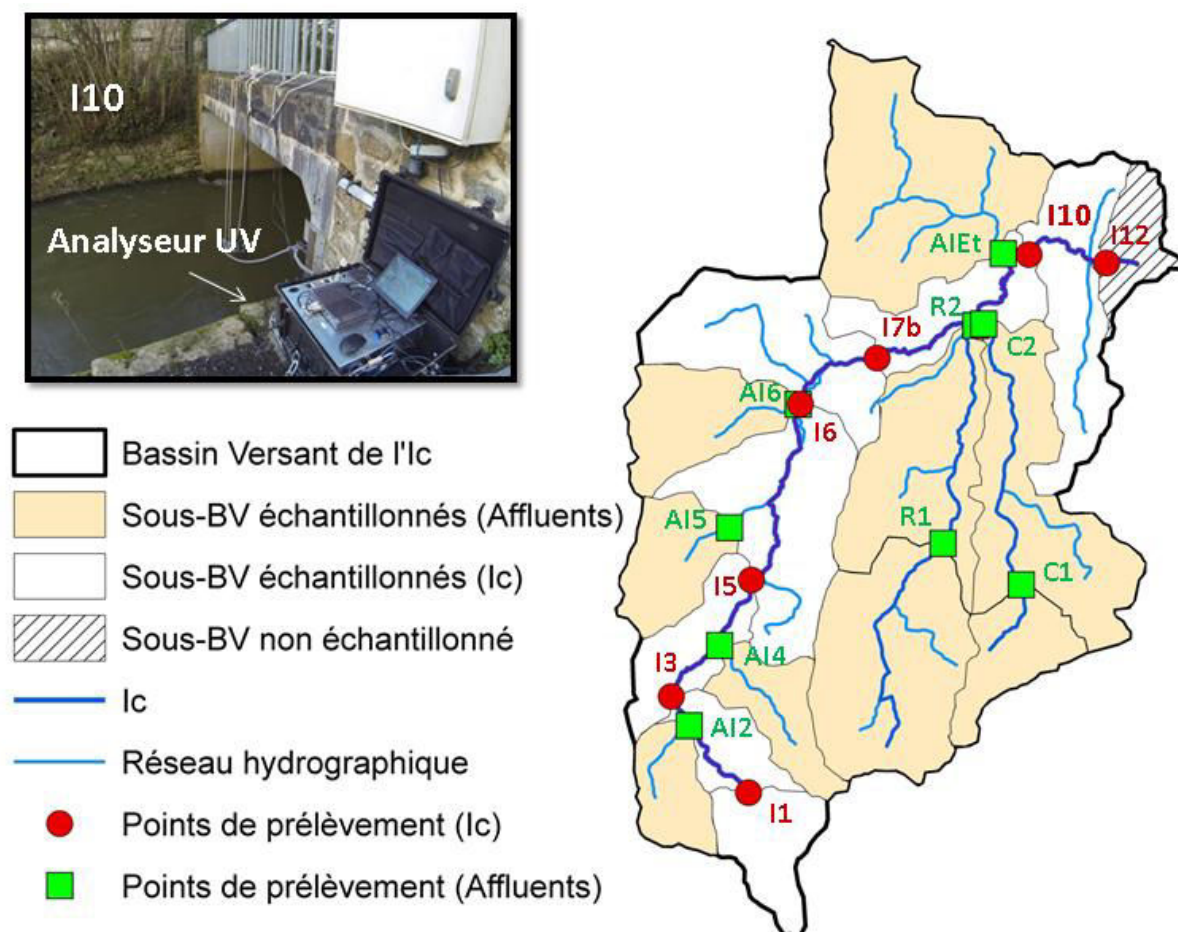


Figure 11 Points de prélèvements sur le bassin versant de l'Ic (Ic et affluents)

Sept stations (I1, I3, I5, I6, I7b, I10 et I12) sont localisées sur l'Ic et 9 sur les affluents. R1 et R2 sont situés sur le Rodo, l'un des affluents principaux de l'Ic. C1 et C2 sont situés sur le Camet, l'autre affluent principal. Les autres stations AI2, AI4, AI5, AI6 et AIEt sont localisées sur les affluents secondaires (Figure 11). La station I10 a été sélectionnée pour l'installation d'un analyseur UV car elle correspond à la station hydrologique gérée par le Conseil Général des Côtes d'Armor. Cette station est située relativement proche de l'exutoire du BV de l'Ic (sans être influencée par les marées).

Sur le BV du Frémur (Figure 12), cinq stations (F2, F3, F6, F8, F9) sont localisées sur le cours d'eau principal et 11 sur les affluents. G1, G2, G3 et G7 sont localisés sur le Guinguénoual, l'affluent principal du Frémur. Les autres stations AF2, AF3, AF4, AF5, AF6 et AF9 sont localisées sur les affluents secondaires.

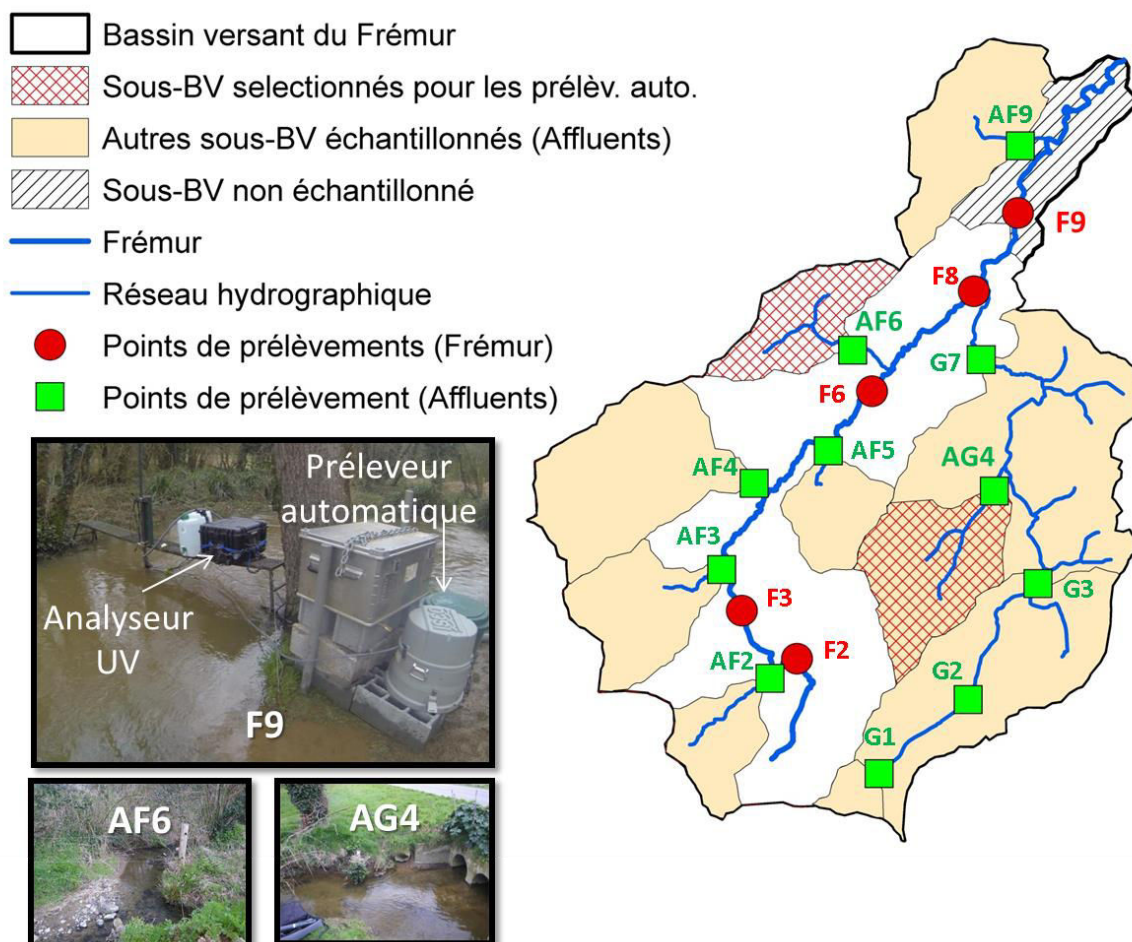


Figure 12 Points de prélèvements sur le bassin versant du Frémur (Frémur et affluents)

Les stations AF6 et AG4 ont été sélectionnés pour l'installation de préleveurs automatiques car elles sont à l'exutoire de deux sous bassins dont le taux de drainage artificiel des terres agricoles recensé est important (environ 25 %), ce qui peut favoriser le transfert rapide de nutriments à l'échelle d'un épisode pluvieux. Enfin, la station F9 a été sélectionnée pour l'installation d'un préleveur automatique et d'un analyseur UV car elle correspond à la station hydrologique gérée par le Conseil Général des Côtes d'Armor, qui est située relativement proche de l'exutoire du BV du Frémur (sans être influencée par les marées).

2.3.3 Mesures in situ et prélèvements

2.3.3.1 Mesures in situ

Les paramètres physico-chimiques ont été mesurés *in situ* pour toutes les stations et tous les types d'expérimentation. Le pH et la température (T) (NF EN ISO 10523, 2012), le potentiel d'oxydo-réduction (Redox) (DIN 38404-6, 1984), la conductivité électrique (CE) (NF EN 27888, 1994), l'oxygène dissous (O_2), le taux de saturation en oxygène ($\%O_2$) (NF ISO 17289, 2013) et la turbidité (NF EN ISO 7027, 2000) ont été mesurés ou déterminées après calcul ($\%O_2$) avec une sonde multi-paramètres OTT Hydrolab MS5 durant les campagnes de prélèvements ponctuelles. Le niveau d'eau a également été relevé sur chaque station par lecture sur une échelle limnimétrique (station I10 et F9) ou mesure directe de hauteur d'eau (autres stations). De même, le pH, la température, le potentiel d'oxydo-réduction, la conductivité électrique et la turbidité ont été mesurés toutes les 10 min à l'aide de sondes ODEON (Neotek-Ponsel, France). Enfin, le niveau d'eau a été mesuré toutes les 10 min avec des sondes CTD (OTT, France) sur les stations de prélèvements automatiques.

2.3.3.2 Prélèvements

2.3.3.2.1 Campagnes de prélèvements ponctuels

Les prélèvements d'eau de rivière destinés à l'analyse sont effectués selon les normes AFNOR FD T90-523-1 (2008) et NF EN ISO 5667-53 (2004) dans des flacons en polyéthylène adaptés à chaque type d'analyse prévu au laboratoire (voir section 2.3.4). Etant donné les faibles largeurs et profondeurs de la plupart des cours d'eau, les prélèvements sont effectués soit à la perche, soit à pied directement dans le cours d'eau, en prenant soin de prélever en amont de la position sans perturber le milieu pour ce dernier cas. Les flacons ne contenant pas de réactif sont rincés 3 fois avec l'eau à échantillonner avant le prélèvement. Une fois le prélèvement effectué, les échantillons sont conservés à $5 \pm 3^\circ\text{C}$ (NF EN ISO 5667-3, 2013) dans une glacière contenant des pains de glace durant le temps de transport jusqu'au laboratoire à Rennes.

2.3.3.2.2 Prélèvements automatiques

Sur les stations AF6, AG4 et F9 (Frémur), les prélèvements automatiques sont réalisés à l'aide d'un préleveur automatique Isco 3700 (24 bouteilles). Le déclenchement des appareils (mise en route d'une séquence de prélèvement) est effectué préférentiellement sur la base des prévisions météorologiques ($P_{24h} > 5\text{mm}$) de la veille (Prévisions horaires de Météo

France). Cependant, le déclenchement de prélèvements grâce à des capteurs de niveau (Isco 1640 Level Actuator) reliés aux préleveurs automatiques a également été utilisé compte-tenu des difficultés logistiques. Dans ce cas, les capteurs sont placés 2 cm au-dessus de la surface de l'eau en période d'étiage.

Lorsque la séquence de prélèvement est déclenchée, les prélèvements sont asservis au temps, à un pas de temps variable en fonction de la durée prévisionnelle de l'averse. Dans les 24h suivantes, les échantillons sont transvasés sur place dans des flacons identiques à ceux utilisés lors des campagnes de prélèvement ponctuels (voir section 2.3.3.2.1) puis transportés au laboratoire et conservés avant analyse suivant le même protocole. Sur les 24 échantillons obtenus, 12 échantillons sont sélectionnés pour analyses complètes (toutes les formes de macronutriments, les matières en suspension et l'acquisition du spectre UV, cf. section 2.3.4) sur la base des variations du niveau d'eau et de la conductivité, les 12 autres étant destinés seulement à l'acquisition du spectre UV.

2.3.3.2.3 Mesure Haute-Fréquence (analyseurs UV)

Pour les mesures Haute-Fréquence, deux analyseurs ont été installés sur les stations F9 et I10. Ces analyseurs ont été développés par la société HOCER selon un cahier des charges rédigé par le LERES pour ce type de mesures dans les conditions de l'étude. L'originalité de ces analyseurs UV de terrain est de permettre l'acquisition d'un spectre UV avec deux trajets optiques différents. Un trajet optique court (3 mm) est utilisé pour éviter la saturation du signal du spectrophotomètre dans le domaine de longueur d'ondes influencé par les nitrates, soit en dessous de 240 nm (linéarité limitée à 1,6 u.a.). Cette configuration permet de mesurer des concentrations jusqu'à 22,5 mgNO₃-N.L⁻¹ environ (100 mgNO₃.L⁻¹). Un trajet optique long (30 mm) est utilisé afin d'obtenir une bonne résolution pour l'estimation du COD en dehors du domaine de longueur d'onde influencé par les nitrates (> 240 nm). Ainsi, ce système à double trajet optique permet de s'affranchir d'une étape préalable de dilution pour la mesure des nitrates, voire d'une concentration pour l'estimation de la matière organique.

L'échantillon à analyser est prélevé par une pompe péristaltique. La ligne de prélèvement comprend une crépine placée à l'entrée du tuyau de pompage afin d'éviter le colmatage et est purgée avec de l'air comprimé entre chaque mesure. La ligne de base du spectrophotomètre est mesurée entre chaque échantillons à partir d'un prélèvement d'eau

ultra-pure ($R > 18\text{M}\Omega$). Chaque mesure est précédée d'un pompage de 30 secondes de l'échantillon afin de purger le système avec l'eau à analyser.

Les analyseurs sont alimentés soit par batterie (Frémur) soit par le secteur (Ic). La fréquence d'entretien est d'environ 1 fois par semaine, en privilégiant les périodes juste après les épisodes pluvieux.

2.3.4 Analyses en laboratoire

Les techniques analytiques et les systèmes utilisés ainsi que les délais maximum entre le prélèvement et l'analyse sont résumés dans le Tableau 5. Le LERES est accrédité par le COFRAC pour l'analyse de ces paramètres. De plus, les spectres UV (200-400 nm) sont acquis avec un spectrophotomètre Lambda 35 Perkin Elmer, en utilisant des cuves en quartz Suprasil® de trajet optique allant de 2 mm à 100 mm (pas d'acquisition : 1 nm, largeur de fente : 2 nm, vitesse de balayage : 1920 nm/min).

Tableau 5 Analyse des paramètres en laboratoire (HCl : Acide chloridrique ; H₂SO₄ : Acide sulfurique ; Spectro. : Spectrométrie)

Paramètre		Acide	Filtration	Technique	Norme	Délai
Carbone Organique Dissous	COD	HCl	0.45 μm	Oxydation thermique	NF EN 1984 (1997)	7 jours
Carbone Organique Total	COT	HCl	X	Oxydation thermique	NF EN 1984 (1997)	7 jours
Nitrate	NO ₃ ⁻	X	0.45 μm	Flux/Spectro.	NF EN ISO 13395 (1996)	24 h
Nitrite	NO ₂ ⁻	X	0.45 μm	Flux/Spectro.	NF EN ISO 13395 (1996)	24 h
Ammonium	NH ₄ ⁺	H ₂ SO ₄	X	Flux/Spectro.	NF EN ISO 11732 (2005)	24 h
Azote Kjeldahl	NK	H ₂ SO ₄	X	Minéralisation + Flux/Spectro.	NF EN 25663 (1994)	1 mois
Orthophosphate	PO ₄ ³⁻	H ₂ SO ₄	0.45 μm	Flux	ISO 15681 (2003)	1 mois
Phosphore total	P ₂ O ₅	H ₂ SO ₄	X	Spectro. (Molybdate d'ammonium)	NF EN ISO 6878 (2005)	1 mois
Matières en suspension	MES	X	X	Filtration	NF EN 872 (2005)	48 h

2.4 Recueil et traitement des données existantes

Les données existantes relatives à l'occupation du territoire, aux pratiques agricoles, et à l'assainissement ont été recueillies auprès de différentes structures tels que les organismes en charge de la gestion de l'eau sur le bassin versant (le Syndicat Mixte Environnemental du Goëlo et de l'Argoat (SMEGA) pour l'Ic et la Communauté de Communes du Pays de Matignon (CCPM) pour le Frémur), l'Agence de l'eau Loire-Bretagne, le Conseil Général des Côtes d'Armor (CG 22), la Direction Départementale des Territoires et de la Mer des Côtes d'Armor (DDTM 22), une partie des coopératives agricoles, les Services Publics d'Assainissement Non Collectif (SPANC) des communes concernées, le Syndicat d'Assistance Technique pour l'Épuration et le Suivi des Eaux (SATESE) et l'Institut Géographique National (IGN).

2.4.1 Données « permanentes »

2.4.1.1 Caractéristiques hydromorphologiques

Le découpage des sous-BV et le calcul de leurs caractéristiques hydromorphologiques ont été réalisés à l'aide du Système d'Information Géographique (SIG) ArcGis (ArcMap 10.0, l'extension Spatial Analyst et le package Arc Hydro tools). Le Modèle Numérique de Terrain (MNT), d'une résolution de 25 m est issu de la banque de données BD Alti (IGN). Les indices suivants ont ensuite été calculés (Tableau 5) :

Tableau 6 Indices pour la caractérisation hydromorphologique des bassins versants (P = Périmètre du bassin versant (km) ; A = Surface du bassin versant (km²) ; L = Longueur du plus grand thalweg (m) ; L_d = Linéaire du réseau hydrographique (m) ; Alt = Altitude (m) ; I = pente (m/m))

Indice	Formule
Coefficient d'allongement moyen (CA)	$C = \frac{L}{\sqrt{A}}$
Ratio du relief (R_r)	$R_r = Alt_{max} - Alt_{min}$
Pente moyenne (I)	$I = \frac{R_r}{L}$
Densité de drainage (D_d)	$D_d = \frac{L_d}{A}$
Temps de concentration (heures)	Passini : $T_c(P) = 0,108 * \frac{\sqrt[3]{A*L/1000}}{\sqrt{I}}$ Ventura : $T_c(V) = 0,13 * \sqrt{\frac{A}{I}}$

Le coefficient d'allongement (CA) est un paramètre caractérisant la forme du BV. Il est privilégié ici par rapport au coefficient de Gravélius habituellement utilisé, comme préconisé par [Bendjoudi and Hubert \(2002\)](#).

Le ratio du relief (R_r) correspond à la différence entre l'altitude maximale et l'altitude minimale dans le BV.

La pente moyenne du cours d'eau (I) détermine la vitesse avec laquelle l'eau se rend à l'exutoire du bassin. Cette variable influence donc le débit maximal observé. Une pente abrupte favorise et accélère l'écoulement superficiel, tandis qu'une pente douce ou nulle donne à l'eau le temps de s'infiltrer, entièrement ou en partie, dans le sol.

La densité de drainage (D_d) est la longueur totale du réseau hydrographique par unité de surface du bassin versant. Elle dépend de la géologie, des caractéristiques topographiques du bassin versant et, dans une certaine mesure, des conditions climatologiques et anthropiques.

Le temps de concentration (T_c) représente le temps maximum nécessaire à une goutte d'eau pour aller d'un point du bassin et l'exutoire de ce dernier. Il peut être calculé à partir de formules empiriques, qui dépendent des conditions expérimentales pour lesquelles elles ont été formulées. Dans cette étude, le temps de concentration est calculé à partir de la moyenne des résultats obtenus par les formules de Passini et Ventura, les plus adaptées à ces deux bassins versants.

2.4.1.2 Pédologie et hydromorphie

Les données pédologiques et hydromorphologiques sont issues de la base de données « Sols de Bretagne » ([Sols de Bretagne, 2014](#)). La carte pédologique numérisée des Cotes d'Armor (échelle : 1/100 000) donne des informations détaillées sur les différents types de sols retrouvés sur les BV (Figure 13).

La pédologie de l'Ic est partagée entre les roches grenues, les limons, les schistes et les grès, ces derniers couvrant quasiment toute la moitié aval du BV. Sur le Frémur, on observe une zone limoneuse importante sur le sous-BV du Guinguénoual (affluent principal, au sud-est du BV), ainsi que des schistes, des roches grenues et du métamorphisme basique sur le reste du BV. L'hydromorphie des sols est plus élevée sur le Frémur (moyenne à élevée sur la moitié amont du BV, faible à moyenne en aval) que sur l'Ic (faible à moyenne sur tout le BV).

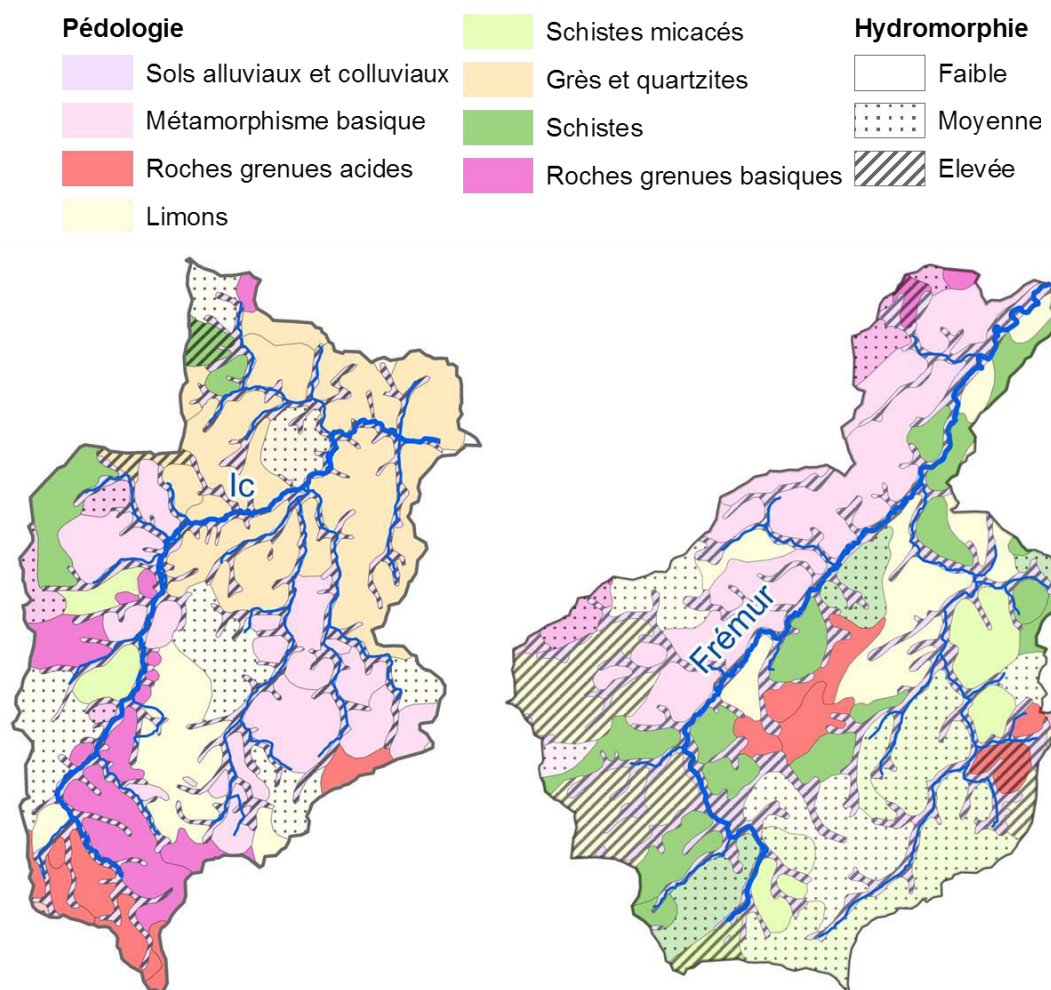


Figure 13 Pédologie et hydromorphie sur les BV de l'Ic et du Frémur

2.4.1.3 Occupation du sol

L'occupation du sol est représentée selon 3 catégories (terres agricoles, couvert forestier et zone résidentielle) afin de comparer les bassins versants de l'Ic et du Frémur. Les données sont issues de de la banque de données (BD) Carthage (Réseau hydrographique) et la BD Topo IGN (occupation du sol non agricole) produites par l'IGN, du Référentiel Parcelle Graphique (terres agricoles) produit par l'Agence de services et de paiement et des informations récupérées auprès du Conseil Général 22 (données de station d'épuration (STEP)). La zone résidentielle correspond aux surfaces de bâti sur le territoire. On considère ici que la grande majorité du bâti (non agricole) est habitée. La catégorie « autre » regroupe majoritairement les bâtiments agricoles, les zones d'activité non agricole (aéroport, industries...) et le réseau routier.

Les deux bassins versants de l'Ic et du Frémur sont à dominante agricole. Le BV du Frémur est composé à 77,3 % de terres agricoles, 12,5 % de forêts et 0,5 % de zone résidentielle

(autre = 9,7 %), avec une densité totale de population de 54 habitants.km⁻². Le BV de l'Ic est lui composé à 68,6 % de terres agricoles, 20,7 % de forêts et 1,5 % de zone résidentielle (autre = 9,2 %), avec une densité totale de population de 141 habitants.km⁻²

La figure ci-après (Figure 14) permet de comparer les deux bassins versants en terme de localisation de chaque catégorie : la population de l'Ic, environ 3 fois plus importante que celle du Frémur se concentre majoritairement en aval du BV et notamment à Binic, ville touristique. On observe également de nombreuses habitations le long de la rivière et une ripisylve dense. Au contraire, le long du Frémur et de ses affluents, peu d'habitations sont présentes et la ripisylve est significativement moins importante. Le couvert forestier est quant à lui concentré sur la ripisylve et en milieu de bassin (rive gauche) sur l'Ic ; en amont et en milieu de bassin pour le Frémur. En conséquence d'une population plus importante, le nombre de STEP est le double sur le BV de l'Ic (8) par rapport au BV du Frémur (4).

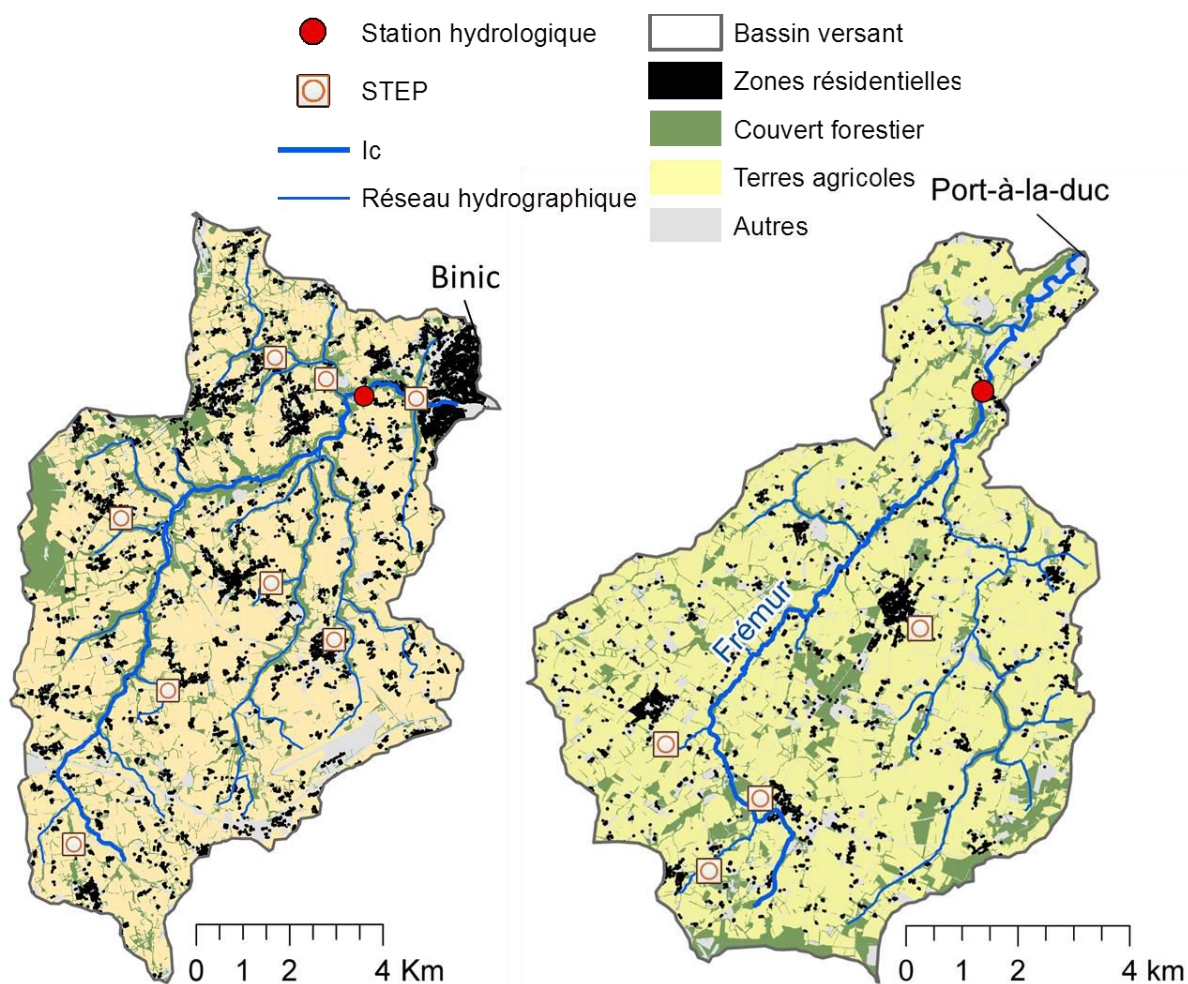


Figure 14 Occupation du sol des bassins versant de l'Ic (gauche) et du Frémur (droite) (Source : BD Topo et BD Carthage, IGN)

2.4.1.4 Systèmes d'assainissement

L'assainissement regroupe à la fois les stations d'épuration (assainissement collectif (AC)) et des systèmes d'épuration d'habitations isolées ou de hameaux (assainissement non collectif (ANC)). Le nombre et la position des STEP ont déjà été présentés sur la Figure 14. Les caractéristiques de ces installations sont regroupées dans le Tableau 7.

Les données concernant l'ANC ont été récupérées auprès des Service Public d'Assainissement Non Collectif (SPANC) ou des organismes de BV. Ces données étant produites à l'échelle de la commune ou de la communauté de communes, elles ne sont pas forcément homogènes car une installation ANC peut être représentée en fonction de la zone de traitement ou par habitation. De plus, certaines collectivités n'ont pas encore géolocalisées les données qu'elles possèdent.

Tableau 7 Caractéristiques des stations d'épuration sur le bassin versant du Frémur (EH : Equivalent-habitants). * La STEP de Binic a été remplacée au cours de l'Eté 2013, la nouvelle STEP est membranaire et sa capacité de 16000 EH

BV	Commune	Type de STEP	EH
Ic	Plouvara	Lit Bactérien - Forte Charge	600
	Trémeloir	Filtres Plantés de Roseaux	350
	Trégomeur	Filtres Plantés de Roseaux	300
	Plélo (La corderie)	Lagunage naturel	450
	Plélo (Saint-Nicolas)	Filtres Plantés de Roseaux	200
	Binic (Le chien noir) (1975 - 2013)	Boues activées - AP*	12000*
	Binic (Le chien noir) (2013 - ...)	Membranaire*	16000*
	Lantic (Trévenais)	Lagunage naturel	500
	Lantic (Notre dame de la Cour)	Lagunage naturel	800
Frémur	Quintenic	Disques biologiques	250
	St-Denoual	Lit planté de macrophytes	265
	Henansal	Lagunage naturel	350
	Héanbihen	Lagunage naturel	800

La Figure 15 représente la répartition spatiale des habitations en AC (raccordés à une station) et en ANC (possédant leur installation propre). Cette représentation intègre les d'habitations et de topographie (IGN), d'AC (SATESE), et d'ANC (SPANC). Toutes les habitations à proximité d'une STEP et susceptibles d'y être raccordée en tenant compte de la topographie, sont considérées en AC (hormis les habitations spécifiquement désignées en ANC par les données SPANC). Le reste est considéré en ANC.

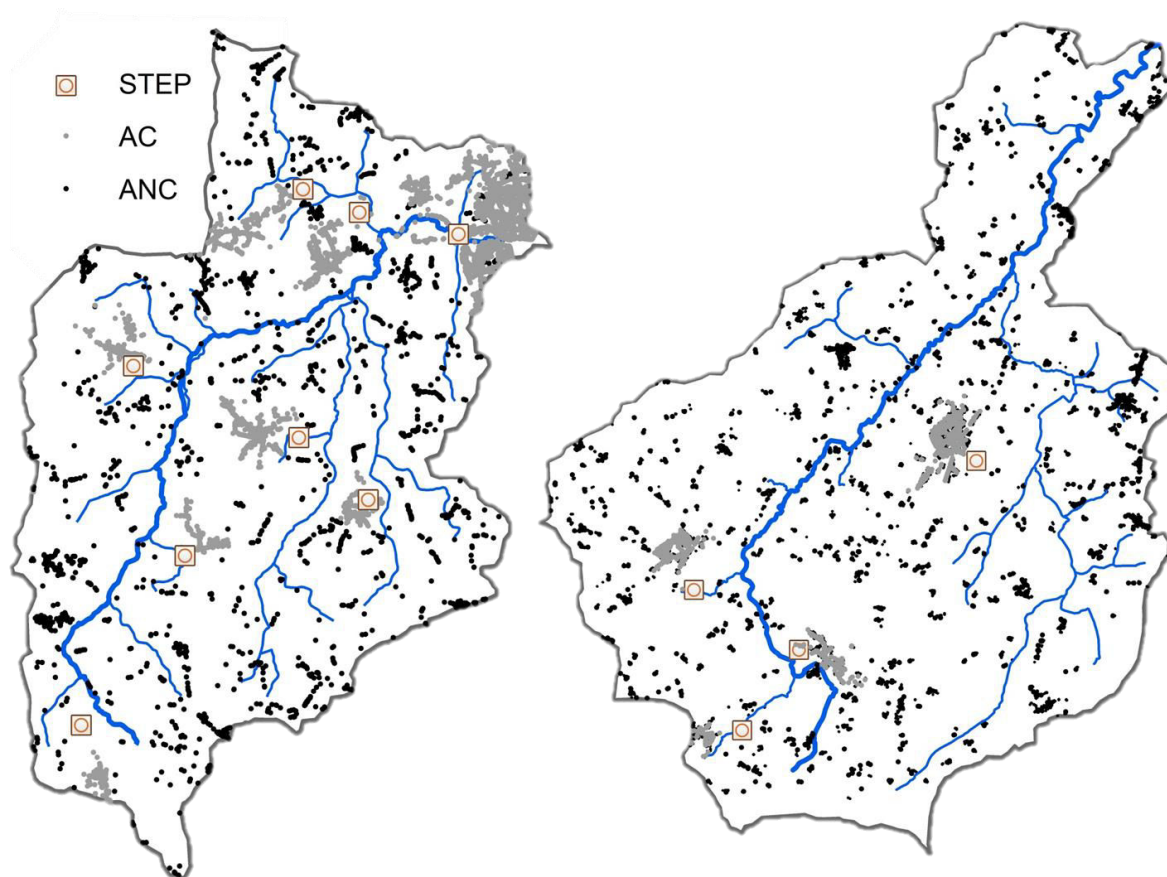


Figure 15 Estimation de la répartition des habitations en assainissement collectif (AC) et non collectif (ANC)

2.4.2 Données à variabilité intra-annuelle

2.4.2.1 Données hydrométéorologiques

Pour chaque bassin versant, la station météorologique la plus proche a été sélectionnée. Les stations de Quintenic (GPS: 48,52/-2,42) et de St Briec (48,32/-2,51) sont situées respectivement à environ 2 km du bassin versant du Frémur et à 3 km de celui de l'Ic. Etant donné le contexte côtier des bassins versants et leur faible taille, une méthode d'extrapolation des pluies entre les données de plusieurs stations (de type krigeage par exemple) n'est pas applicable. Il est donc possible que lors de certains événements, les données pluviométriques ne reflètent pas exactement la réalité sur le terrain. De fait, le gradient de pluviométrie entre l'amont et l'aval du BV peut difficilement être pris en compte.

Les données pluviométriques ont été récupérées sur le site de Météo France (<http://publitheque.meteo.fr>) après la signature d'une convention avec le LERES. Les données de pluies ont été téléchargées au pas de temps : 1) de 6 min pour les épisodes pluvieux ; 2) horaire pour la détermination de la pluie tombée dans les 24h précédant l'échantillonnage (P_{24h}) ; et 3) mensuel pour les moyennes de pluviométrie historiques.

L'indice API (Antecedent Precipitation Index) a été calculé afin de déterminer si la pluie intervient sur un sol plutôt sec ou plutôt humide, ce qui va modifier le comportement hydrologique du bassin versant (ruissellement favorisé dans le second cas). Il dépend des pluies précédentes et d'un coefficient k de décroissance en fonction du temps. k a été fixé à 0,7 à partir des valeurs trouvées dans la littérature pour la France (Descroix et al., 2002; Grésillon, 1994). Le calcul de l'indice API est calculé selon la relation (1).

$$API_j = API_{j-1} * k + P_{j-1} \quad (1)$$

où API_j : Indice de précipitations antérieures au jour j (mm)

k : coefficient décroissance de l'indice en fonction du temps (fixé à 0,7)

P_{j-1} : Cumul de pluie journalier au jour $j-1$ (mm)

Les bassins versants de l'Ic et du Frémur sont équipés d'une station hydrologique proche de leur exutoire (assez loin pour être hors d'influence des marées), respectivement au pont Menguy et au pont de Montbran (Figure 14). Les stations sont gérées par le Conseil Général 22 et enregistrent des données à un pas de temps de 15 min.

2.4.2.2 Données d'assainissement

L'autosurveillance des STEP a pour finalité une meilleure maîtrise des rejets des effluents y compris dans des circonstances exceptionnelles (accident, événements pluvieux,...). Un suivi à intervalle régulier du débit et des concentrations en nutriments en entrée et en sortie de la station est effectué dans ce cadre et peut être utilisé pour évaluer la variabilité des rejets issus des STEP pendant l'année. Malheureusement, ces données ne sont disponibles à une fréquence mensuelle que pour les STEP de plus de 10 000 EH. Les autres STEP (< 10 000 EH) ne bénéficient que d'un suivi annuel. Sur les deux bassins versants étudiés, on dénombre 12 STEP (8 sur l'Ic, 4 sur le Frémur) dont une seule (Binic) de plus de 10 000 EH. Etant donné l'échelle de temps étudiée lors des expérimentations (minute à l'année), les données annuelles ne sont donc pas exploitables dans le cadre de cette étude.

2.4.2.3 Pratiques agricoles

La Figure 16 présente la procédure suivie afin d'estimer qualitativement et quantitativement les pratiques agricoles sur les bassins versants de l'Ic et du Frémur.

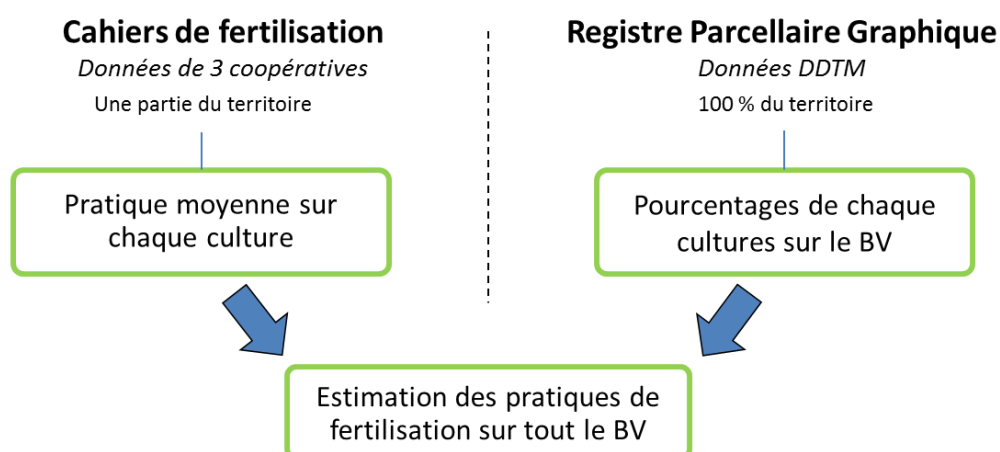


Figure 16 Procédure utilisée afin d'estimer les pratiques de fertilisation sur tout le bassin versant

Les 3 coopératives agricoles principales travaillant sur ces territoires ont accepté de fournir des données concernant les pratiques agricoles de leurs adhérents. Celles-ci sont issues des cahiers de fertilisation, obligatoire pour tous les agriculteurs situés en zone vulnérable ([Arrêté du 19 décembre 2011](#)), ce qui est le cas de toutes les exploitations sur les BV. Les informations du cahier de fertilisation retenues sont listées et décrites dans le Tableau 8 ci-après.

Tableau 8 Informations des cahiers de fertilisation utilisées dans cette étude (* : cet exemple ne correspond à aucune réalité)

Information	Descriptif	Exemple*
PACAGE	Numéro d'exploitation	22012228
Ilot	Numéro d'ilot PAC (1 ilot peut contenir plusieurs cultures)	1
Localisation	Coordonnées géographiques	X : 264243 m Y : 6841923 m
Surface Agricole Eposable	Aire de la Surface Agricole Utile éposable	6,7 ha
Interculture	Non Oui Avoine, Blé, Canes de maïs, Colza, Maïs, Moutarde, Orge, Pâturage, Phacélie, Prairie, Triticale	Moutarde
Culture	Blé, Colza, Haricots mangetout, Maïs, Orge, Prairie, Triticale	Blé
Date d'apport		01/03/2014
Type de fertilisant	Organique / Minéral	Organique
Sous-type de fertilisant (Org.)	Fumier de bovin, Fumier de porc, Fumier de volaille, Lisier de bovin, Lisier de porc, Autre	Lisier de porc
Quantité éendue	kg.ha ⁻¹ ou m ³ .ha ⁻¹	10 m ³ .ha ⁻¹
Teneur en azote (N)	kgN.kg ⁻¹ ou kgN.m ⁻³	3,5 kgN.m ⁻³

Comme illustré sur la Figure 17, les données fournies par les coopératives ne couvrent qu'une faible partie de la surface agricole utile (SAU) : 4,1 km² sur l'Ic, soit 7,2 % de la SAU et 7,7 km² sur le Frémur, soit 12,9 % de la SAU. Ce faible taux de couverture est lié à la difficulté de récupération et de traitement des données, comme expliqué dans la section 2.4.2.4.

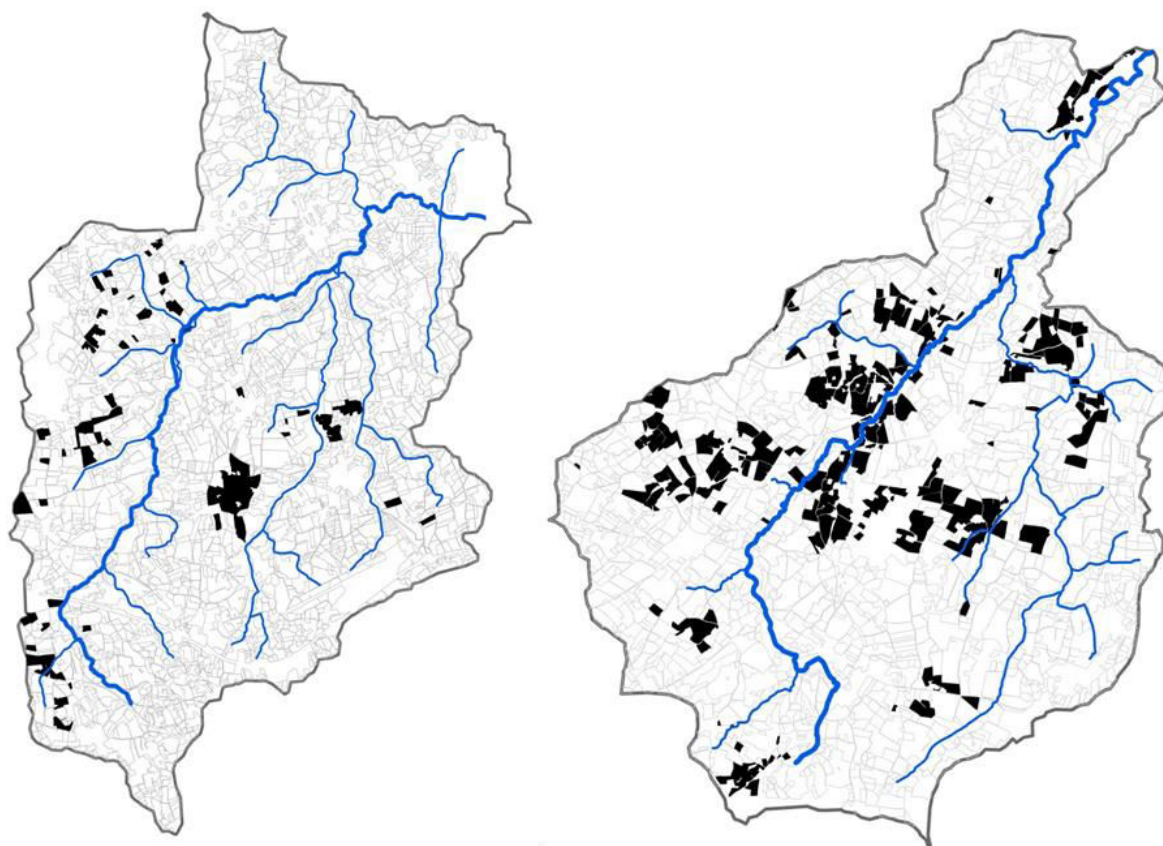


Figure 17 Données disponibles à partir des cahiers de fertilisation de 3 grandes coopératives

Afin d'évaluer la représentativité des données obtenues, on compare les informations issues des cahiers de fertilisation au Registre Parcellaire Graphique (fourni par la DDTM 22). Les pourcentages de chaque culture sont illustrés dans la Figure 18. Le blé est surreprésenté dans les cahiers de fertilisation, avec plus de 50 % des données qui sont liées à cette culture (contre 23 % en réalité). A contrario, les prairies sont sous-représentées avec 7,3% (contre 15 % en réalité), car les données de prairies non fertilisées ne sont pas systématiquement reportées dans les cahiers de fertilisation. Les autres cultures sont quant à elles bien représentées.

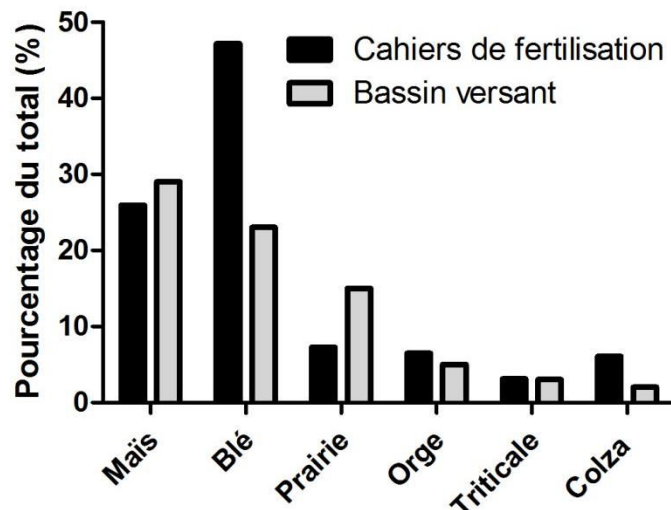


Figure 18 Comparaison des pourcentages de cultures obtenus par les cahiers de fertilisation versus ceux issus du Registre Parcellaire Graphique (bassin versant)

Des statistiques peuvent être cependant réalisées à partir des données disponibles afin de faire émerger une pratique moyenne sur chaque culture, en prenant pour hypothèse que la variabilité des pratiques sur un même territoire est relativement faible (même climat et systèmes de production similaires). Outre le manque de données disponibles, les délais d'obtention/de traitement des données 2014 ont été incompatibles avec le calendrier de l'étude. Cependant, nous nous sommes posé la question de savoir s'il était pertinent d'utiliser les données des cahiers de fertilisation 2013 avec l'année météorologique 2014. La vérification de cette hypothèse est présentée en Annexe 6.

La fertilisation totale sur le BV est calculée à l'aide des relations (2) et (3).

$$Qep_j(culture) = \frac{n_j}{n_{tot}} * Qep_{moy}(culture) \quad (2)$$

$$Qep_j(total) = \sum Qep_j(culture) * f(culture) \quad (3)$$

où :

$Qep_j(culture)$: quantité de fertilisant épandue au jour j sur une culture

(kg.N.ha⁻¹ ou kg.P.ha⁻¹)

$\frac{n_j}{n_{tot}}$: ratio du nombre de fertilisations effectuées le jour j sur le nombre de fertilisation effectuées au total sur la période de fertilisation (Février-Juin 2014) (sans unité)

$Qep_{moy}(culture)$: quantité de fertilisant épanchée en moyenne sur une culture (kg.N.ha⁻¹ ou kg.P.ha⁻¹)

$Qep_j(total)$: quantité de fertilisant épanchée au total sur le bassin versant le jour j (kgN ou kgP)

$f(culture)$: fraction de la culture sur le bassin versant pendant la période Février-Juin 2014 (sans unité)

Pour les calculs, on sépare fertilisation minérale et fertilisation organique. La fertilisation sur les cultures très minoritaires n'est pas considérée.

2.4.2.4 Discussion sur la disponibilité des données

Un des points essentiels de l'analyse des données expérimentales est la confrontation à des données « territoire » de qualité, de préférence à haute fréquence spatiale et temporelle. Un nombre important de donnée est produit sur le territoire, soit dans le cadre de la protection environnementale et de la gestion des eaux (c'est le cas par exemple des données produites par les syndicats en charge de l'application du Schéma d'Aménagement et de Gestion des Eaux), soit dans le cadre réglementaire (c'est le cas des rejets ou des données issues d'activités particulièrement polluantes : cahiers de fertilisation pour les agriculteurs, auto-surveillance pour les STEP, installations classées...). Cependant, plusieurs difficultés surviennent lorsque l'on souhaite utiliser ces données. Ces difficultés peuvent être rencontrées sous plusieurs formes :

- **accès aux données** : il n'existe pas de plateforme internet qui centralise les données liées au territoire. En Bretagne, le site Bretagne Environnement réunit un grand nombre d'informations issues des études sur les territoires. Cependant, ces données, majoritairement sous forme graphique, sont la plupart du temps sous format d'image ou pdf, donc impossibles à exploiter, car difficilement numérisables. Selon les données, de multiples acteurs peuvent être engagés et le seul travail de compilation et de récupération des données existantes demande un temps très important.

- **homogénéité des données** : la plus grande difficulté réside dans la multiplicité des formats et dans la quasi-absence de cohérence et d'homogénéité des données publiques. En effet, hormis les données produites au niveau national (ex : base de données IGN) et régionale (ex : Sols de Bretagne), il n'existe pas de référentiel pour la production de données

au niveau local. Les données concernant les cahiers de fertilisation et l'assainissement non collectif sont deux exemples des difficultés de manque d'homogénéité de la donnée.

Les données d'ANC sont produites par les SPANC, gérées par une commune ou un regroupement de communes. Selon les SPANC, la donnée était déjà produite ou non au moment de l'étude. De plus, les traitements cartographiques ne sont pas forcément les mêmes d'un SPANC à l'autre (ex : une installation ANC peut être matérialisée par un point ou par une surface selon le SPANC d'un même BV). Les données d'AC sont produites par les gestionnaires de STEP et transmises à l'Agence de l'eau et au SATESE dans le cadre de l'auto-surveillance. Ces données sont homogènes au niveau de la forme mais difficilement comparables entre elles car une seule donnée par an est disponible pour les STEP dont le dimensionnement est inférieur à 10 000 EH. De plus, la date de la donnée annuelle disponible est différente pour chaque station.

Le cahier de fertilisation, obligation réglementaire, est généralement un document « papier » constitué de plusieurs tableaux remplis par chaque agriculteur (Tableau 8). Ce cahier peut être numérisé notamment par la coopérative agricole à laquelle l'agriculteur est rattaché. Cependant, cette donnée est propriété des agriculteurs et n'est donc pas publique. Ainsi, plusieurs prestataires de conseil ont été contactés mais n'ont pas donné suite à la demande de données anonymisées. De plus, les coopératives utilisent des logiciels commerciaux différents, dont les fonctionnalités sont souvent incompatibles : impossibilité d'exporter les données dans un tableur, hétérogénéité de la forme et de la précision des informations, Ainsi, d'un format de données identique au départ, on passe à des formats numériques très différents, dont l'homogénéisation est très fastidieuse (la solution la plus simple étant même parfois de recopier ligne par ligne les cahiers pdf au format numérique).

- **fréquence de production des données** : en assainissement collectif, les données produites par l'auto-surveillance permettent l'évaluation du bon fonctionnement des stations. Cependant, la fréquence des données produites (1 prélèvement par mois pour les STEP > 10 000 EH, 1 prélèvement par an pour les STEP < 10 000 EH) ne permet pas de détecter des dysfonctionnements ponctuels (débordements d'orage, accidents nécessitant une période de bypass...). Or, comme il a été exposé dans la section 1.2.1.2, les sources ponctuelles discontinues sont aussi difficiles à évaluer que les sources diffuses, sauf si l'on bénéficie des données adéquates. Si ces données existent pour le bon fonctionnement de la station, elles sont très difficiles à récupérer, ou dans une quantité/qualité très différentes pour toutes les stations.

Les considérations précédentes ont un double impact dans le cadre de cette recherche. Le premier est la grande difficulté d'obtenir un jeu de données « territoire » suffisant en quantité et qualité pour permettre une exploitation croisée avec les données expérimentales. Le deuxième impact réside dans la perception de non transparence d'accès à des données à caractère public dans un contexte polémique. Cette dernière remarque justifie à elle seule l'opportunité de disposer d'une plateforme de mise à disposition des données de ce type (sous une forme anonymisée si besoin).

2.5 Exploitation des données expérimentales

2.5.1 Exploitation des spectres UV

Parmi les techniques utilisées pour évaluer la variabilité de la qualité de l'eau, la spectrophotométrie UV est une technique simple, rapide et peu coûteuse largement utilisée dans les dernières décennies (Thomas and Theraulaz, 2007).

L'exploitation des spectres UV pour les eaux naturelles est basée sur deux domaines de longueur d'onde : entre 200 et 240 nm et entre 250 et 400 nm. Le premier est lié à la présence de nitrates (pic centré sur 205 nm) contenus dans la majorité des eaux naturelles (Pouet et al., 2007). Le second domaine est lié à la présence de matière organique (MO) et de matières en suspension. La présence de MO est caractérisée par un léger épaulement vers 260-270 nm (Pouet et al., 2007). Le niveau d'absorption et la pente générale du spectre dans la région 250-350 nm peut varier selon la nature des matières en suspension et la présence de colloïdes en forte concentration (Vaillant et al., 2002).

Un exemple de spectre brut est présenté dans la Figure 19. Comme précisé dans la section 2.3.4, une cuve à trajet optique court est utilisée pour obtenir un spectre non saturé entre 200 et 350 nm, étant donné les fortes concentrations en nitrates susceptibles d'être présentes dans les eaux étudiées. Une cuve à trajet optique long est utilisée pour « zoomer » sur la partie du spectre concernant la matière organique et les matières en suspension, pour une meilleure précision de la mesure.

Plusieurs techniques de traitement du signal permettent d'estimer certains paramètres (ex : nitrates et COD) à partir du spectre brut. Dans ce manuscrit, une régression linéaire multiple sur les données brutes a été utilisée pour l'estimation du COT et la dérivée seconde du spectre a été calculée pour l'estimation des nitrates et du COD. Les équations liées à ces estimations sont fournies dans la partie Résultats (cf. 3.3.1). Un facteur de normation a également été calculé pour chaque spectre.

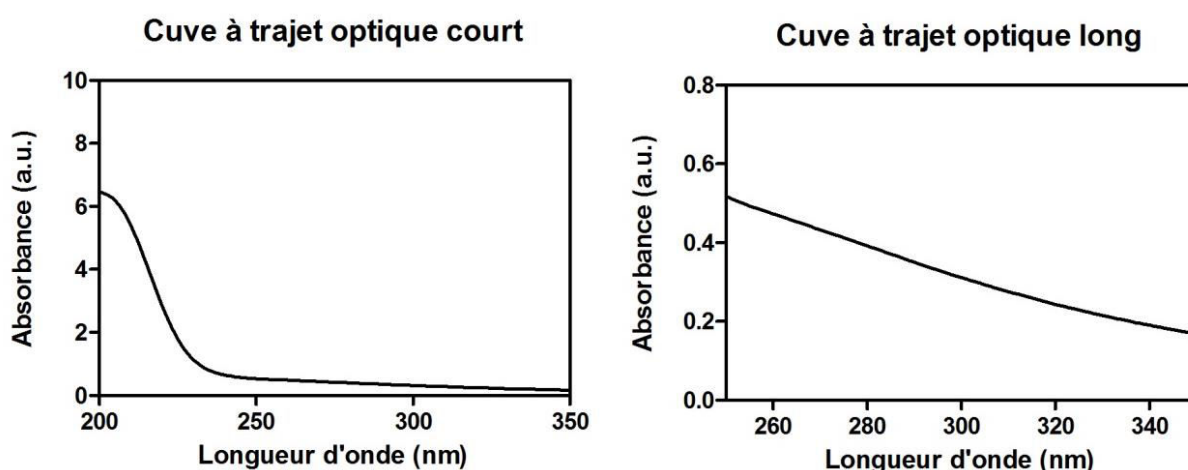


Figure 19 Exemple de spectre brut (campagne du 21/04/14 sur le bassin versant du Frémur, station AG4)

2.5.1.1 Normation des spectres bruts

La méthode de normation consiste à imposer la même aire à un ensemble de spectres. La somme des valeurs d'absorbance sur un intervalle de longueur d'onde précis (200 – 350 nm) est ainsi généralement ramenée à une valeur arbitraire choisie (Thomas and Burgess, 2007).

L'aire sous le spectre avant normation (AIRE) s'écrit :

$$AIRE = \sum_{\lambda_j} A(\lambda_j) \times h \quad (4)$$

où :

$A(\lambda_j)$: valeur d'absorbance à une longueur d'onde λ_j avant normation.

h : pas d'acquisition (1 nm dans le cas du spectrophotomètre utilisé).

L'absorbance normée s'écrit alors pour chaque longueur d'onde :

$$A^*(\lambda_j) = \frac{A(\lambda_j) \times AN}{AIRE} \quad (5)$$

où :

$A^*(\lambda_j)$: valeur d'absorbance à une longueur d'onde λ_j après normation.

AN : aire relative de normation (valeur fixée généralement à 100).

Le facteur de normation (Fn) est le rapport de la somme des absorbances normalisées (AN) sur la somme des absorbances du spectre. Entre 200 et 350 nm, il s'écrit donc :

$$Fn = \frac{\sum_{i=200}^{350} A^*(\lambda_j)}{\sum_{i=200}^{350} A(\lambda_j)} = \frac{AN}{AIRE} \quad (6)$$

Pour un échantillon donné (j), on peut alors calculer la concentration normée d'un soluté S via l'équation :

$$Cn_j = C_j * Fn \quad (7)$$

où :

Cn_j : concentration normalisée

C_j : concentration mesurée

Fn : facteur de normalisation du spectre j.

Cette méthode de normation permet, d'une part, une comparaison qualitative des spectres de différentes origines et/ou conditions d'échantillonnage (prélèvements lors de saisons différentes, d'un évènement exceptionnel, en différents points....) et, d'autre part, de s'affranchir des effets de dilution ([Baurès et al., 2007](#); [Thomas et al., 2014](#)). De plus, cette méthode est utilisée ici afin de révéler la présence d'un point isobestique latent (Figure 20) qui mettrait en évidence une conservation qualitative de la composition de l'eau, au cours du temps et dans l'espace ([Pouët et al., 2004](#)).

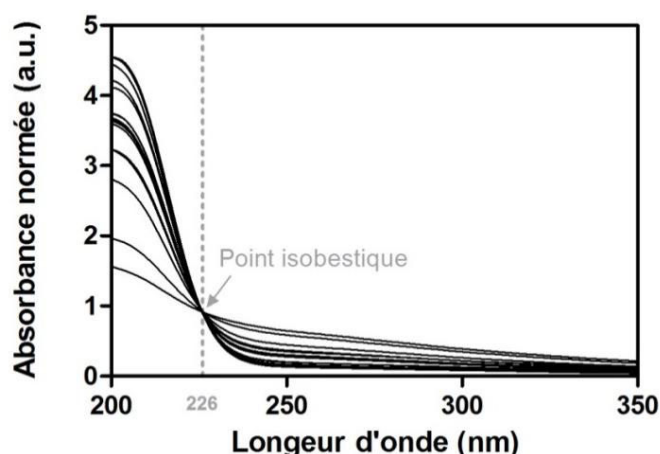


Figure 20 Exemple de spectres normés (campagne du 21/04/14 sur le bassin versant du Frémur, toutes les stations)

2.5.1.2 Dérivée seconde

Le calcul de la dérivée seconde d'un spectre permet d'identifier la position exacte d'épaulements sur un spectre brut parfois très difficiles à repérer dans le cas de légers épaulements comme pour l'examen de la matière organique entre 250 et 350 nm. Un épaulement correspond à un changement de pente sur le spectre brut et se traduit par un minima ou un maxima sur la dérivée seconde. Le calcul de la dérivée seconde en une longueur d'onde se fait via l'équation suivante (Thomas and Burgess, 2007) :

$$\left(\frac{dA^2}{d\lambda^2}\right)_\lambda = \frac{A_{(\lambda+h)} + A_{(\lambda-h)} - 2 * A_\lambda}{h^2} \quad (8)$$

où :

A_λ : Absorbance à une longueur d'onde λ

h : pas de la dérivée

Le pas de la dérivée influe fortement sur les informations tirées du spectre. Dans cette étude, un pas intermédiaire de 10 nm a été choisi après plusieurs tests, ce qui permet à la fois un premier lissage de la courbe et limite la perte d'informations. Dans le cas d'un pas plus faible (ex : 5 nm), les variations sont difficilement interprétables.

Pour un rendu graphique amélioré, un lissage après dérivation est effectué via la méthode des moyennes mobiles et le résultat est multiplié par 1000 (équation (10)) . Comme pour le calcul de la dérivée seconde, un pas de 10 nm a été déterminé empiriquement pour le lissage, après des tests sur les spectres issus de toutes les stations.

$$\left(\frac{dA^2}{d\lambda^2}\right)_\lambda (lissé) = \sum_{\lambda-x}^{\lambda+x} \left(\frac{dA^2}{d\lambda^2}\right)_\lambda * \frac{1000}{x^2} \quad (9)$$

où :

x : pas de lissage (le pas de lissage utilisé est systématiquement de 10 nm)

Sur la Figure 21, un exemple de dérivée seconde de spectres est présenté (même exemple que la Figure 19). On observe que le rapport signal/bruit est important pour la dérivée seconde calculée sur le trajet optique court. Le lissage permet de supprimer une partie de ce bruit, mais la précision est bien plus faible que pour la dérivée seconde calculée sur le trajet

optique long. Cette dernière ne subit quasiment pas de transformation par le lissage sur cet exemple. Celui-ci est cependant nécessaire sur certains échantillons.

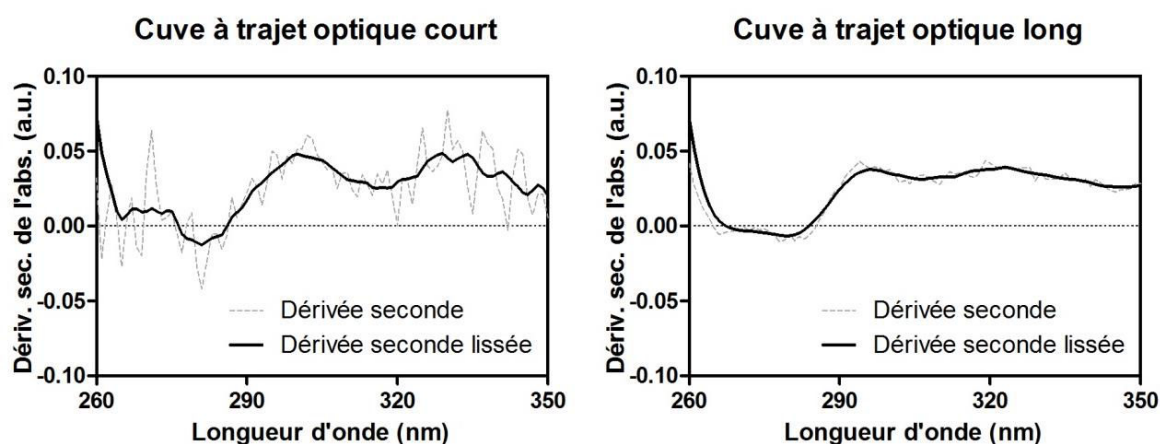


Figure 21 Exemple de dérivée seconde d'un spectre (campagne du 21/04/14 sur le bassin versant du Frémur, station AG4)

2.5.1.3 Estimation des paramètres

La dérivée seconde du spectre autour de 230 nm est utilisée par plusieurs auteurs dans la littérature pour l'estimation des nitrates dans les eaux douces (Etheridge, Birgand, Osborne, et al., 2014; Ferree and Shannon, 2001; Gentle et al., 2011). Dans son manuscrit de thèse, (Delpla, 2011) montrait déjà la forte corrélation entre les valeurs d'absorbances dérivées à 300 nm et le COD. Cette méthode a donc été testée et utilisée dans ce mémoire⁹. Enfin, la régression linéaire multiple a été appliquée sur les données brutes des spectres acquis lors des campagnes afin d'estimer les concentrations en COT. La sélection des longueurs d'ondes a été réalisée suivant une procédure descendante (élimination pas à pas des variables non significatives) à l'aide du logiciel Tanagra (Rakotomalala, 2003). Les équations liées à l'estimation de ces paramètres sont présentées dans la section Resultats (cf. section 3.3.1)

2.5.2 Exploitation des autres données expérimentales

2.5.2.1 « Nettoyage des données »

La plupart des données mesurées en continu sur le terrain doivent être prétraitées au regard des nombreuses erreurs pouvant apparaître. En effet, des dérives ou pannes de matériel, de même que l'encrassement de sondes peuvent générer des valeurs aberrantes. Lorsqu'une valeur aberrante apparaît dans un temps relativement court, les filtres de lissage (de type Savitzky-Golay) permettent d'éliminer facilement cette valeur. Lorsque une série

⁹ article soumis à la revue *Environmental Monitoring and Assessment*

de valeurs aberrantes apparaît (tuyau de prélèvement bouché, feuillages accrochés à une sonde de turbidité, encrassement...), il est nécessaire de supprimer les valeurs manuellement.

2.5.2.2 Estimation des débits

L'estimation des débits est différente pour les campagnes, les prélèvements automatiques et les analyseurs *in situ*.

2.5.2.2.1 Campagnes de prélèvements ponctuels

La mesure du débit aux stations I10 (Ic) et F9 (Frémur) est assurée par le Conseil Général 22. Les débits sont ainsi récupérés au pas de temps 15 min pour toute la période d'expérimentation auprès du service concerné. Sur l'Ic, l'été 2013 n'est pas couvert par les mesures à la station I10. En effet, des travaux ont été effectués sur la station pendant cette période. Les débits ont donc été extrapolés à partir des valeurs lues sur l'échelle limnimétrique disponible et de la nouvelle courbe de tarage.

Pour le calcul du débit aux stations de chaque sous BV, une première estimation peut être obtenue en divisant le débit mesuré à l'exutoire (I10 ou F9) par la surface du sous-BV correspondant à la station. En réalité, il y a un décalage dans le temps entre le débit à l'exutoire et le débit dans les sous-BV, dû à la fonction de transfert. Cependant, aucun paramètre (intensité de la pluie, durée de la pluie, ...) n'a permis d'estimer ce temps de transfert pour chaque événement à partir des observations. A titre d'exemple, le décalage observé est compris entre 5 et 12h entre les sous bassins AG4 et F9, en fonction de la durée et de l'intensité de la pluie.

Afin d'améliorer l'estimation des débits, les hauteurs d'eau et les vitesses au flotteur ont été mesurées à chaque station lors des campagnes de prélèvement. Cependant, les courbes de tarage étaient incohérentes pour un certain nombre de points, ce qui est probablement dû à l'incertitude de mesure et au changement de la section du cours d'eau au cours de l'année (sédiments, embâcles...). Les mesures effectuées sur les stations qui ont une structure hydraulique (buse par exemple) étaient en général bien meilleures. Ces mesures pourraient par la suite servir à caler un modèle hydrologique de contribution de chaque sous-BV en fonction du débit à l'exutoire.

2.5.2.2.2 Prélèvements automatiques

Les sondes de hauteur d'eau installées sur les stations AF6 et AG4 enregistrent des données en continu (toutes les 10 min). La vitesse de l'eau en fonction de la hauteur a été enregistrée pendant plusieurs évènements pluvieux sur les deux stations à l'aide d'un débitmètre Isco 2150 placé au milieu de la section et au fond du cours d'eau (la vitesse est donc une moyenne des vitesses sur toute la hauteur du cours d'eau). Etant donné la faible largeur des deux cours d'eau, la vitesse est considérée homogène en crue sur toute la section. Une courbe de tarage a ainsi pu être établie pour AF6 et AG4. Sur la Figure 22, il y a peu de différences entre les comportements hydrologiques des 3 stations. Les pics de débit des stations AF6 et AG4 se produisent en même temps mais en décalage avec F9. Sur l'avant-dernière crue d'avril, le pic de débit est plus important sur AF6 que sur AG4, contrairement aux autres crues.

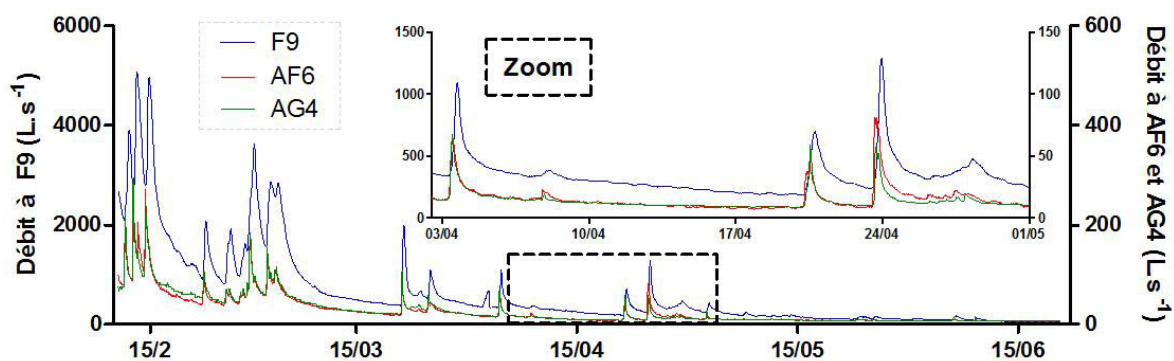


Figure 22 Débits aux stations AF6, AG4 (mesuré) et F9 (source : Conseil Général 22) sur la période Février-Juin 2014 (à gauche) et zoom sur le mois d'avril (à droite)

2.5.2.2.3 Analyseurs *in situ*

Les analyseurs UV sont placés au droit des stations hydrologiques aux stations I10 (Ic) et F9 (Frémur). Les données de débit sont donc récupérées à un pas de temps de 15 min auprès du Conseil Général 22 (cf. 2.4.2.1).

2.5.2.3 Séparation hydrologique

La séparation hydrologique permet d'interpréter les variations de concentrations des solutés en fonction des contributions relatives de différents réservoirs. La plupart du temps, on sépare l'écoulement en 2 composantes : 1) l'eau « ancienne », correspondant à l'écoulement de base avant l'évènement pluvieux. Cette composante est généralement la somme de plusieurs écoulements souterrains, ayant des temps de transferts différents ; 2)

l'eau « nouvelle », issue de l'évènement pluvieux et qui est transférée rapidement au cours d'eau via le ruissellement ou les écoulements hypodermiques (de la minute au jour).

De nombreuses méthodes existent : les méthodes graphiques (e.g. [Szilagyi and Parlange, 1998](#)), les méthodes basées sur le calcul mathématique (filtres récursifs) à partir des débits mesurés en continu (e.g. [Eckhardt, 2005](#); [Huyck et al., 2005](#)), les méthodes basées sur la relation avec le débit (e.g. [Holko et al., 2002](#)) ainsi que l'utilisation de traceurs chimiques (chlorures, isotopes de l'oxygène, ...) et/ou de la conductivité électrique (e.g. [Klaus and McDonnell, 2013](#); [Ribolzi et al., 2000](#)). La conductivité électrique (CE) a l'avantage de pouvoir être mesurée *in situ* en continu à un coût relativement faible et avec une bonne fiabilité ([Stewart et al., 2007](#)) et elle a été utilisée par de nombreux auteurs dans la littérature pour séparer les composantes « eau nouvelle » et « eau ancienne » pendant les évènements de crue (e.g. [Gonzales et al., 2009](#); [Gourdin et al., 2014](#); [Laudon and Slaymaker, 1997](#); [Miller et al., 2015](#)). Elle est également souvent utilisée comme traceur pour caler des filtres récursifs mathématiques dont les paramètres dépendent de chaque bassin versant ([Lott and Stewart, 2013](#); [Stewart et al., 2007](#); [Zhang et al., 2013](#)). Ces filtres permettent ensuite de s'affranchir de la mesure terrain et de pouvoir estimer les proportions d'eau nouvelle et ancienne pour toutes les données de débit disponibles (ces données sont souvent existantes pour une période d'au moins 10 ans sur les stations instrumentées).

Contrairement à l'usage d'un traceur chimique qui est conservatif, c'est-à-dire que ses variations résultent uniquement d'un phénomène de mélange et non de phénomènes biologiques ou chimiques, la CE n'est pas conservative car l'eau de pluie se charge en ions au contact du sol, surtout sur des sols anthropisés comme les sols agricoles. Cependant, les écoulements sont assez rapides durant une crue pour que cette charge soit minimale.

On considère que la CE de la rivière la veille de l'évènement pluvieux est une bonne estimation de la CE de l'eau ancienne, s'il n'a pas plu depuis plusieurs jours. Sur la Figure 23, on peut observer l'exemple de l'évolution de la conductivité électrique AG4 de février à juin 2014 (une mesure toutes les 10 min). La CE se stabilise après chaque évènement pluvieux à une valeur d'environ $500 \mu\text{S.cm}^{-1}$, valeur attribuée à l'eau ancienne sur ce sous BV.

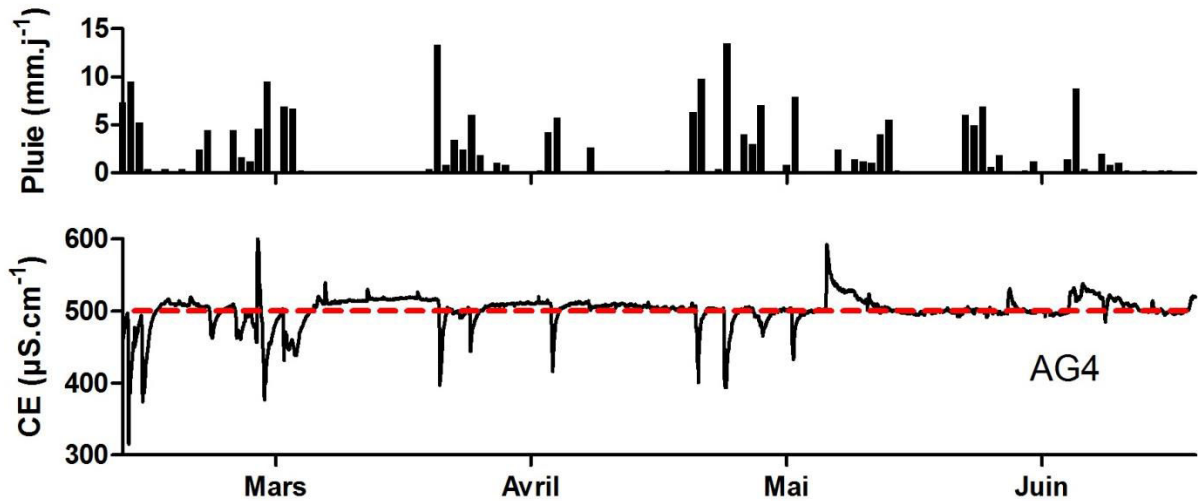


Figure 23 Evolution de la conductivité électrique de février à juin 2014 sur le sous bassin versant AG4

La CE de l'eau nouvelle a été mesurée dans 10 échantillons de ruissellement sur le BV du Frémur, lors des crues du 28/02 et du 21/03 de l'année 2014. La gamme de valeurs s'étend de 54 à 95 $\mu\text{S.cm}^{-1}$ dans ces échantillons, pour une valeur moyenne de 80 $\mu\text{S.cm}^{-1}$. Cette gamme de valeurs est cohérente avec les valeurs mesurées généralement dans la littérature, bien que légèrement supérieure (Gourdin et al., 2014; Matsubayashi et al., 1993; Miller et al., 2015; Zhang et al., 2013). Afin d'estimer la contribution de l'eau nouvelle dans le débit de la rivière au temps t , on applique un modèle de mélange à deux réservoirs (e.g. Gourdin et al., 2014; Ribolzi et al. 2000). Ce modèle de mélange comprend deux équations : l'équation de conservation du volume d'eau (10) et l'équation de conservation du traceur (11).

$$Q_s^t = Q_a^t + Q_n^t \quad (10)$$

$$Q_r^t CE_r^t = Q_a^t CE_a^t + Q_n^t CE_n^t \quad (11)$$

où :

Q_a , Q_n et Q_r : Débit d'eau ancienne (a), nouvelle (n) et de la rivière (r)

CE_a , CE_n et CE_r : Conductivité électrique de l'eau ancienne (a), nouvelle (n) et de la rivière (r)

La contribution de l'eau nouvelle au débit de la rivière est calculée par la formule :

$$\%Q_n^t = \frac{CE_a - CE_r^t}{CE_a - C_n} \quad (12)$$

Un exemple de séparation d'hydrogramme obtenu selon cette méthode est donné sur la Figure 24.

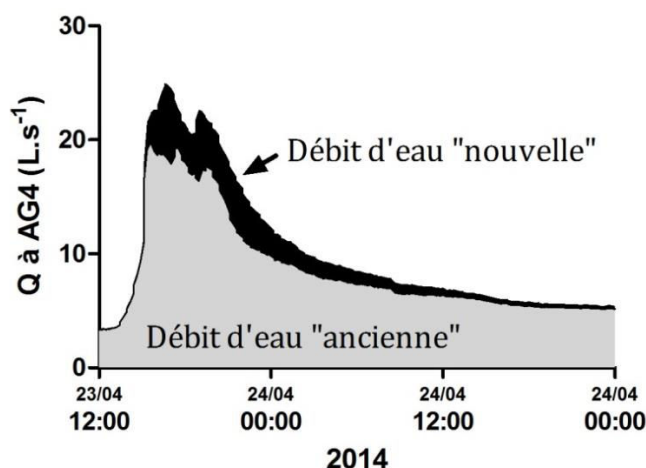


Figure 24 Exemple de séparation d'hydrogramme par la méthode de la conductivité électrique

Le calage du filtre récuratif d'Eckhardt, évoqué dans les paragraphes précédents, a également été réalisé à la station AG4 à partir des données de CE. Cependant, il n'a pas été utilisé dans ce mémoire. Il est donc mentionné en Annexe 1.

2.5.2.4 Outils statistiques

Une Analyse en Composante Principale (ACP) a été utilisée afin d'étudier quels facteurs hydrométéorologiques expliquent les variations hydrologiques sur chaque sous-BV lors des crues. Cette analyse a été réalisée sous le logiciel R (3.1.0) avec les package FactoMineR (1.29) et Factoshiny (1.0).

Les figures correspondant aux matrices de corrélation ont également été construites sous le logiciel R (3.1.0) à l'aide du package Corrplot (0.73).

2.5.2.5 Calcul de flux

Si le calcul de flux n'a pas d'intérêt du point de vue sanitaire, il permet d'évaluer quantités de solutés exportés par les rivières dans un temps donné. Le pas de temps de calcul est généralement annuel. On introduit ici les notions de « flux instantané », « flux de base avant-crue », « flux absolu de crue » et « flux relatif de crue ».

Le « flux instantané » d'un soluté S (Fi_s) correspond au calcul de flux pour un seul échantillon prélevé. Il est calculé par l'équation (13).

$$Fi_s = Ci * Qi \quad (13)$$

où :

Fi_s : Flux du soluté S ($mg.s^{-1}$)

Cs : Concentration du soluté S (mg.L⁻¹)

QI : Débit instantané (L.s⁻¹)

Le « flux de base avant-crue » d'un soluté S (Fb_s) correspond au flux instantané d'un soluté S (Fi_s) avant la crue (débit de base).

Le « flux absolu de crue » (Fa_s) est le flux d'un soluté S pendant la durée de la crue. Il est calculé d'après la méthode des concentrations moyennes pondérées par le débit. Cette méthode a été sectionnée d'après la comparaison de différentes méthodes réalisée par [Salles et al. \(2008\)](#) dans un bassin versant méditerranéen de taille comparable (67 km²). L'équation de calcul du flux est présentée dans l'équation (14).

$$Fa_s = V * \frac{\sum_{i=1}^n Fi_s}{\sum_{i=1}^n Qi} \quad (14)$$

où :

Fa_s : Flux absolu du soluté S durant le temps de la crue (kg)

V : Volume de crue (L)

Le « flux relatif de crue » (Fr_s) correspond au ratio du flux absolu de crue (Fa_s) sur le flux de base avant-crue (Fb_s), ramenés au même pas de temps. Cette dernière notion permet d'évaluer quel est l'impact d'un évènement par rapport aux conditions de base (temps sec) au moment où il se produit (équation (15)).

$$Fr_s = \frac{Fa_s}{Fb_s * t} \quad (15)$$

où :

Fb_s : Flux de base du soluté S durant le temps de la crue (kg)

t : durée de la crue (s⁻¹)

Concrètement, ce ratio permet d'estimer, pour un soluté S, à combien de jours d'export par temps sec équivaut un jour de crue.

Caractérisation des bassins
versants, variabilité des
pressions anthropiques sur
le territoire et évolution de la
qualité de l'eau

3 Caractérisation des bassins versants, variabilité des pressions anthropiques sur le territoire et évolution de la qualité de l'eau

Dans cette partie, les résultats liés au traitement des données relatives au territoire (caractéristiques des bassins versants et pressions anthropiques), à l'analyse des conditions hydrométéorologiques lors des expérimentations et à l'analyse de l'évolution de la qualité de l'eau lors des campagnes de prélèvements ponctuels sont présentés.

La section 3.1 inclut les résultats sur : 1) les caractéristiques des bassins versants, dont certains indicateurs ont été extraits à partir du Modèle Numérique de Terrain ; 2) l'estimation des pratiques agricoles réalisées sur les BV pendant la période d'expérimentation, à partir des statistiques réalisées sur les cahiers de fertilisation et les données de culture sur tout le territoire ; 3) l'estimation de l'export de nutriments par les systèmes d'assainissement à partir des caractéristiques des stations. Comme exposé dans la section 2.4.2.4, ces résultats sont parfois à nuancer car ils dépendent de l'information disponible, parfois très difficile à obtenir.

La section 3.2 est consacrée à la définition du « temps de pluie » sur les sites étudiés, à la description des conditions hydrométéorologiques des expérimentations (pluies, indice d'humidité du sol) et à la description du fonctionnement hydrologique des deux BV à travers l'étude des relations entre la contribution d'eau nouvelle estimée par la méthode de la conductivité électrique (cf. section 2.5.2.3) et les conditions hydrométéorologiques.

La section 3.3 décrit l'apport de la spectrophotométrie dans cette étude, à travers notamment les relations entre les indices UV et l'estimation des concentrations en nutriments, la description qualitative de la dérivée seconde des spectres, et l'apport de la mesure UV haute fréquence.

Enfin, la section 3.4 concerne tous les résultats globaux sur la VST de la qualité de l'eau, à partir des campagnes de prélèvement ponctuels réalisées en 2013 et 2014. Plusieurs types de représentation sont utilisées : comparaison globale des BV, comparaison inter-stations, séparation temps sec/temps de pluie, analyse des dérivées secondes des spectres, analyse des corrélations entre paramètres, ... Ces résultats permettent une approche des différentes influences spatio-temporelles au sein des BV en fonction des différentes échelles de temps qui affectent l'export de nutriments (cf. section 1.3).

3.1 Caractéristiques des bassins versants et variabilité des pressions anthropiques sur le territoire

3.1.1 Caractéristiques hydromorphologiques des stations

Les caractéristiques hydromorphologiques des stations de l'Ic et du Frémur sont présentées dans le Tableau 9. Les deux BV sont très similaires au niveau de la forme avec un coefficient d'allongement proche de 2. Cependant, on note quasiment 2 fois plus de dénivelé sur le bassin versant de l'Ic que sur celui du Frémur (ratio de relief respectivement de 207 et 123 m). En conséquence, la pente moyenne du cours d'eau est deux fois supérieure sur l'Ic (1,05 % contre 0,47 %), et la densité de drainage est légèrement supérieure (0,82 contre 0,66). Le temps de concentration estimé est de 17,1 h pour le Frémur et de 12,2 h pour l'Ic.

Tableau 9 Caractéristiques hydromorphologiques des bassins versants de l'Ic et du Frémur (CA : coefficient d'allongement ; Rr : ratio de relief (différence entre l'altitude maximum et l'altitude minimum, en m) ; I : pente moyenne du cours d'eau, en % ; Dd : densité de drainage, en km.km⁻² ; Tc : temps de concentration, en h)

Ic						Frémur					
Point	CA	Rr	I	Dd	Tc	Point	CA	Rr	I	Dd	Tc
I1	1,68	66	2,24	0,36	1,5	F2	1,71	55	1,77	0,61	1,8
I3	1,92	88	1,66	0,67	2,8	F3	1,53	64	1,33	0,60	3,5
I5	2,16	121	1,52	0,74	4,0	F6	1,76	82	0,91	0,43	7,8
I6	2,17	157	1,36	0,71	6,2	F8	1,99	80	0,66	0,51	10,4
I7b	2,25	170	1,27	0,76	7,1	F9	1,73	84	0,61	0,65	13,7
I10	1,97	199	1,14	0,82	11,0	BV	2,03	123	0,47	0,66	17,1
I12	2,07	203	1,07	0,83	11,9	AF2	2,29	58	1,66	0,78	1,6
BV	2,13	207	1,05	0,82	12,2	AF3	1,82	78	2,22	0,31	1,7
AI2	3,08	53	1,60	1,38	1,2	AF4	1,94	82	1,62	0,09	2,7
AI4	2,35	73	1,86	0,82	1,7	AF5	1,86	64	2,24	0,34	1,4
AI5	1,66	50	1,68	0,32	1,8	AF6	1,76	67	2,12	0,78	1,6
AI6	2,01	70	1,72	0,41	2,1	AF9	1,74	83	2,18	0,23	1,9
AIEt	1,82	89	1,46	0,73	3,7	G1	1,69	26	1,85	0,22	0,8
R1	0,92	107	3,82	0,76	1,8	G2	2,62	39	0,81	0,65	2,8
R2	1,52	112	1,82	0,89	3,8	G3	2,17	64	0,98	0,71	4,1
C1	2,06	47	1,33	0,48	2,0	G7	2,54	92	0,81	1,05	6,9
C2	2,66	116	1,29	0,82	4,2	AG4	1,90	62	1,48	0,61	2,4

Les Figure 25 et Figure 26 montrent la courbe hypsométrique des 2 BV et les stations de prélèvement le long du cours d'eau principal (Ix, Fx) et des affluents (AIx, Rx, Cx, AFx, Gx). Les stations de prélèvement sont régulièrement espacées le long du cours d'eau et couvrent donc l'ensemble du territoire. On remarque clairement une rupture de pente sur l'Ic après la station I1. Celle-ci est due à un changement de géologie (c.f section 2.4.1.2) entre les quelques kilomètres du BV amont et le reste du BV.

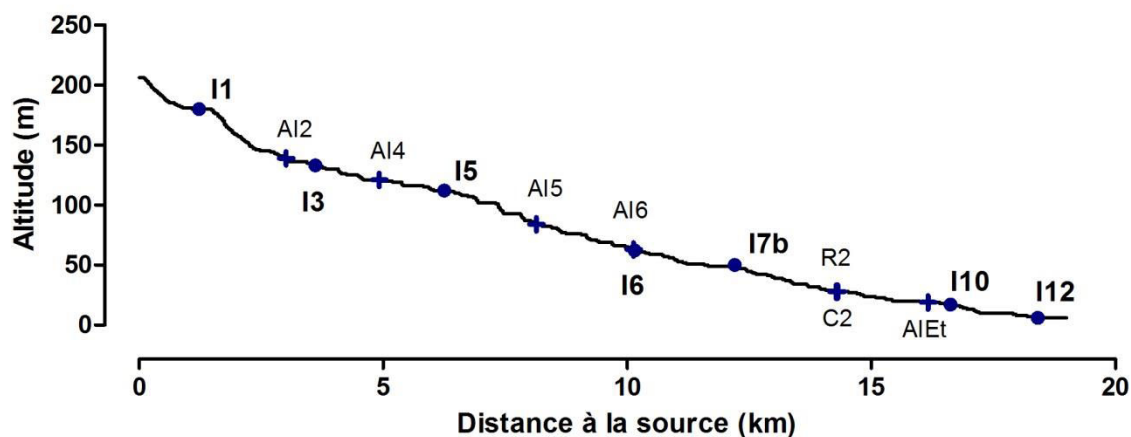


Figure 25 Courbe hypsométrique de l'Ic (point : station sur le cours d'eau principal (Ix) ; croix : station sur un des affluents du cours d'eau principal (AIx, Rx, Cx))

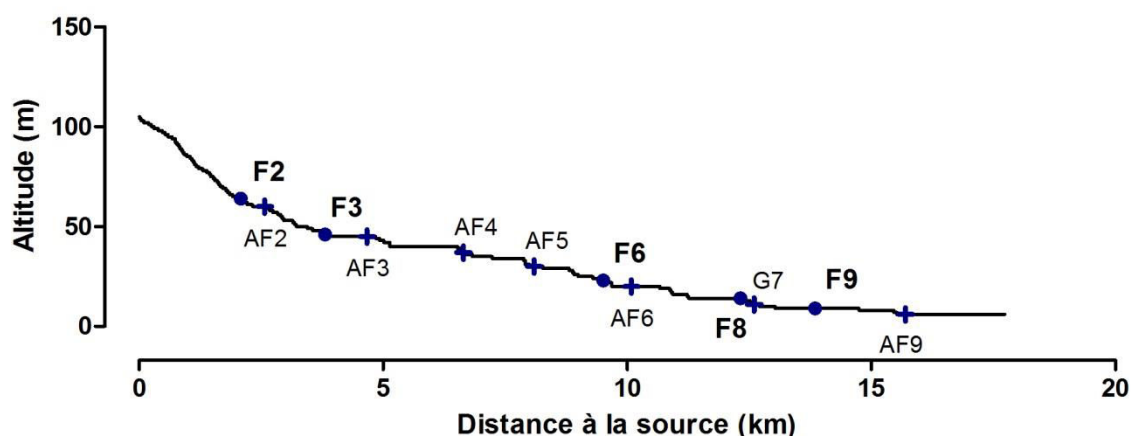


Figure 26 Courbe hypsométrique du Frémur (point : station sur le cours d'eau principal (Fx) ; croix : station sur un des affluents du cours d'eau principal (AFx, Gx))

3.1.2 Pratiques agricoles

3.1.2.1 Cultures majoritaires

Le blé et le maïs sont les cultures majoritaires avec respectivement 37 et 29 % de la surface cultivée sur l'Ic et 32 et 38 % sur le Frémur (Figure 27). Dans l'ordre décroissant, les prairies, l'orge, le colza et le triticale sont les autres cultures les plus importantes. Le pourcentage important de prairies dans la surface totale de cultures implique une inconnue dans les apports de fertilisants totaux sur les BV. En effet, Les pratiques d'exploitation des prairies sont très variables (fauche exclusive, pâturage, fauche plus pâturage,...) et cette donnée est plus difficile à récupérer ou à estimer que les données de cultures.

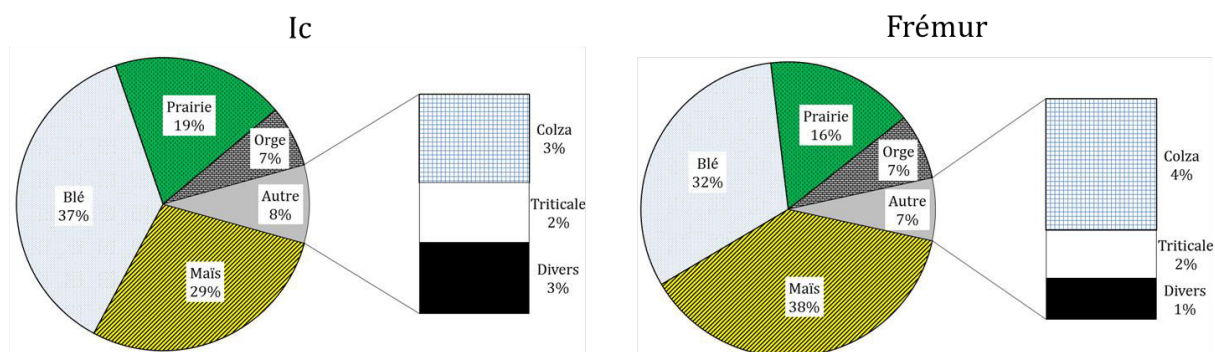


Figure 27 Pourcentages de chaque culture en 2014 sur les bassins de l'Ic et du Frémur (Source : Registre Parcellaire Graphique, DDTM)

3.1.2.2 Rotations de cultures

La Figure 28 présente les rotations de cultures principales sur les BV de l'Ic et du Frémur. Pour chaque culture, les deux cultures précédentes dont l'occurrence est la plus forte dans les cahiers de fertilisation sont représentées. Le pourcentage de chaque culture précédente est divisé en 2 groupes, selon si l'agriculteur a implanté ou non une Culture Intermédiaire Piège à Nitrates (CIPAN) (principalement moutarde et phacélie). Le pourcentage total de CIPAN impliqué avant la culture est ensuite calculé à partir du pourcentage de chaque culture sur les BV.

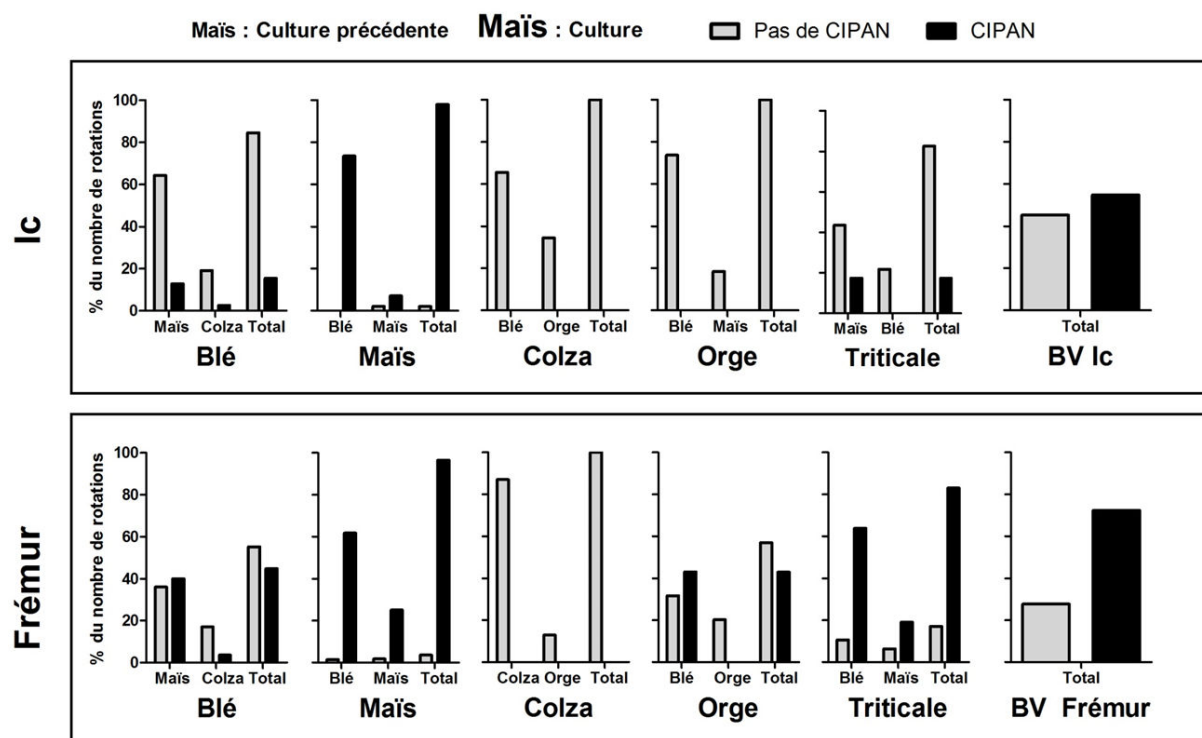


Figure 28 Rotations des cultures sur le BV du Frémur

Le maïs et le blé sont les deux cultures majoritaires représentées dans les cahiers de fertilisation. La rotation entre ces deux cultures (dans un sens ou dans l'autre) représente 50 % des surfaces dont les données sont connues (cahiers de fertilisation).

Maïs. Dans quasiment tous les cas, un maïs vient après un blé et est précédé d'une CIPAN. Dans le cas de deux maïs d'affilée, la gestion des cannes de maïs équivaut à une CIPAN.

Blé. Le blé est majoritairement (~50 %) cultivé après un maïs (CIPAN systématique ou gestion des cannes de maïs : mesure équivalente à une CIPAN). Il est également cultivé après l'orge (proportions équivalentes de CIPAN ou non), ou du colza (pas de CIPAN mais gestion des repousses de colza équivalent à un couvert « inter-culture courte »).

Colza. Le colza est systématiquement cultivé après le blé. Il est rare qu'un CIPAN soit implanté entre les deux cultures.

Orge. L'orge est cultivée après le maïs (CIPAN systématique) ou après une autre orge (pas de CIPAN).

3.1.2.3 Pratiques moyennes de fertilisation

Comme exposé dans la section 1.2 (p. 20), les fertilisants organiques et minéraux n'ont pas la même dynamique de transformation ni d'absorption par les plantes, ni d'export dans les eaux. On distingue donc ici les différents types d'apport afin de décrire les pics de fertilisation de chaque type. Les résultats concernant les pratiques moyennes de fertilisation par cultures sont renseignés dans le Tableau 10. La moyenne des quantités d'azote épandu par unité de surface (kgN.ha^{-1}) est globalement 2 à 3 fois supérieure pour les fertilisants organiques que pour les fertilisants minéraux. Les cultures sont globalement fertilisées avec les mêmes quantités, mais pas avec les mêmes types de fertilisants. Par exemple, le maïs est la culture la moins fertilisée avec des engrais minéraux avec une moyenne de 35 kgN.ha^{-1} sur l'Ic et 16 kgN.ha^{-1} respectivement sur l'Ic et le Frémur mais le blé est la culture la moins fertilisée avec des engrais organiques avec une moyenne de 108 kgN.ha^{-1} sur l'Ic et 44 kgN.ha^{-1} sur le Frémur.

Tableau 10 Pratiques moyennes de fertilisation (en kgN.ha⁻¹) sur chaque culture sur les BV de l'Ic et du Frémur (M : Moyenne ; ET : Ecart-type ; n : nombre de données ; ND : donnée non disponible). Le total correspond à la somme des moyennes de fertilisant organique et de fertilisant minéral. * La fertilisation sur prairie n'inclue pas ici le pâturage.

BV	Ic							Frémur						
Type	Minéral			Organique			Total	Minéral			Organique			Total
Statist.	M	ET	n	M	ET	n	M	M	ET	n	M	ET	n	M
Blé	51	22	144	108	30	50	159	44	20	468	84	36	85	129
Colza	40	8	11	113	24	21	153	46	22	32	155	53	18	201
Maïs	36	29	10	123	48	77	159	16	28	60	117	50	261	134
Orge	40	11	23	123	46	15	162	50	20	64	132	54	9	182
Prairie*	70	16	18	ND	ND	ND	ND	47	19	115	81	35	50	128
Triticale	45	15	11	87	30	12	132	39	18	30	77	21	17	117

3.1.2.4 Types de fertilisants épandus

Etant donné la nature des fertilisants minéraux, on distingue plusieurs marques utilisées, parfois à des dosages différents, mais une typologie de ces différents fertilisants n'est pas pertinente car tous ces produits ont des propriétés relativement similaires d'absorption par les plantes et d'export dans les eaux.

Le lisier de porc et le fumier de bovin sont les fertilisants organiques principaux sur les deux BV. Le premier représente environ 75 % du total et le second 10 % (Tableau 10). Les autres formes de fertilisants issus des élevages de porcs et de bovins (fumier de porc et lisier de bovin) représentent seulement environ 3% du total. Le fumier de volaille est également très minoritaire (environ 3 %). En considérant que le suivi par les cahiers de fertilisation est représentatif des pratiques sur le BV, on peut affirmer que ce faible pourcentage est dû à l'export de ces déjections en dehors du BV sous forme d'engrais. Enfin, les autres formes incluant les boues de STEP, les eaux de lagune, les eaux blanches¹⁰ et vertes¹¹, le purin et le fumier de cheval, représentent environ 9 % du total. Aucune différence notable n'est observée entre les BV de l'Ic et du Frémur.

Tableau 11 Types de fertilisants organiques épandus sur les parcelles agricoles (en % ; FB : fumier de bovin ; FP : fumier de porc ; FV : fumier de volaille ; LB : Lisier de bovin ; LP : lisier de porc ; Autre : boues de STEP, eaux de lagune, eaux blanches et vertes, purin et fumier de cheval)

	FB	FP	FV	LB	LP	Autre	Total
Frémur	13,5	1,4	3,1	2,3	69,1	10,7	100
Ic	7,0	3,3	2,3	1,4	78,6	7,4	100

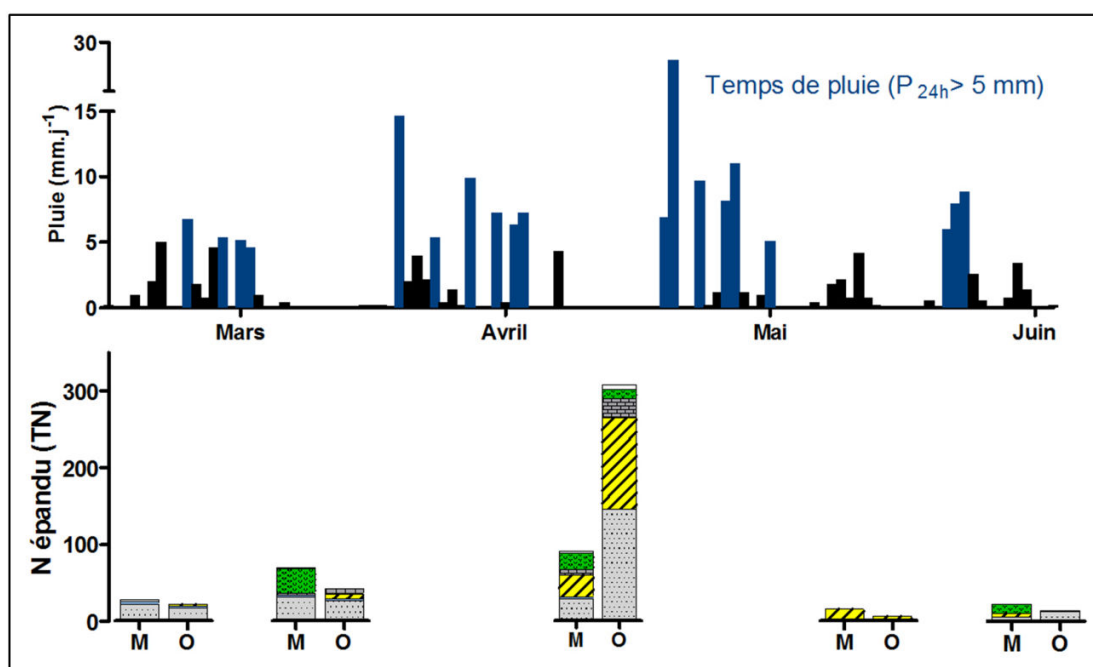
¹⁰ Eaux de lavage des laiteries et des salles de traite

¹¹ Effluents d'élevage, issus du nettoyage des quais de traite

3.1.2.5 Estimation des pratiques sur chaque bassin versant

Les quantités totales d'azote minéral et organique épandues sur les BV de l'Ic et du Frémur entre chaque pluie (ou groupe de pluies) dont le cumul est supérieur à 5 mm sont présentées sur la Figure 29 pour la période Février-Juin 2014. La fertilisation démarre à partir du 15 février 2014, ce qui correspond à la période légale de fertilisation pour les zones concernées ([Arrêté du 23 octobre 2013](#)). Globalement, les périodes les plus importantes de fertilisation se situent début mars et fin avril. Les trois types d'usage des terres agricoles les plus fertilisés sont le blé, le maïs et les prairies, qui représentent respectivement 48 %, 29 % et 13 % de la fertilisation totale sur l'Ic et 34 %, 34 % et 19 % de la fertilisation totale sur le Frémur. La fertilisation minérale représente environ 1/3 des apports (37 % sur l'Ic et 32 % sur le Frémur). Sur l'Ic cependant, elle est supérieure à la fertilisation organique lors de toutes les périodes inter-pluies sauf pour la période la plus intense de fertilisation (mi-avril). La majorité de cette fertilisation est réalisée avant mi-avril avec des quantités de N épandues sur le blé globalement bien réparties sur les périodes inter-pluies de Février jusqu'à mi-avril tandis que la fertilisation totale de N sur le maïs est réalisée à 82 % (Ic) et 52 % (Frémur) pendant l'inter-pluie de mi-avril. La répartition de la fertilisation dans le temps est différentes sur les deux BV avec une quantité de fertilisation organique qui atteint plus de 300 TN sur l'Ic mi-avril alors qu'elle est répartie de façon plus homogène sur le BV sur le Frémur (mi-avril : environ 200 TN). Les résultats obtenus sur l'Ic sont cependant à nuancer par rapport au plus faible taux de couverture des pratiques agricoles sur ce BV (cf. section 2.4.2.3).

Ic



Frémur

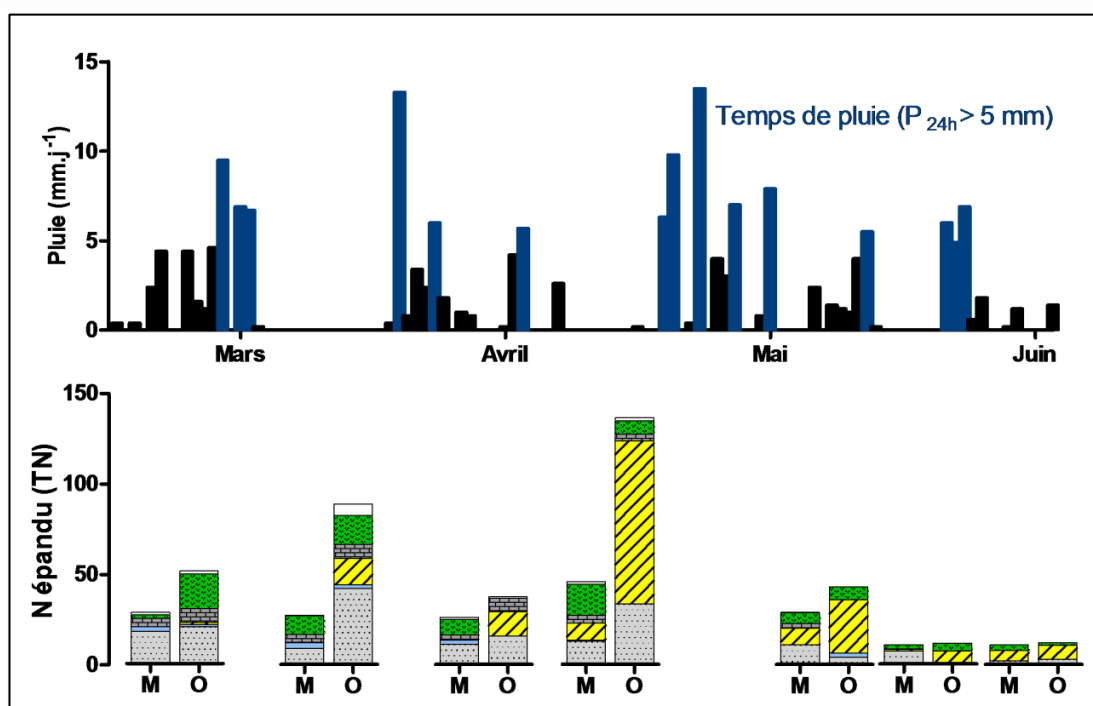


Figure 29 Quantité de fertilisants azotés minéraux (M) et organiques (O) sur chaque culture entre chaque pluie (ou groupe de pluies) supérieure à 5 mm sur 24h pendant la période Février-Juin 2014.

3.1.3 Assainissement

Les flux de nutriments théoriques exporté par les STEP sont synthétisés dans le Tableau 12.

Le flux minimum théorique en N, P et C est calculé par rapport à l'abattement moyen du type de STEP concerné par le rejet (lagunage, boues activées...). Le flux maximum théorique est calculé par rapport à un bypass de station (pas de traitement). Ces flux sont comparés au débit minimum et maximum sur les stations concernées par les rejets lors des campagnes de prélèvements ponctuels. Comme expliqué dans la section 2.4.2.1, ces débits sont le résultat de la division des débits mesuré aux stations hydrologiques I10 (Ic) et F9 (Frémur). Ils sont donc également considérés comme des débits théoriques, sauf pour ces deux stations.

La contribution maximale d'une STEP au débit d'un cours d'eau peut être significative durant l'été en fonction du cours d'eau et de la taille de la STEP. Sur le Frémur, la contribution maximale d'une STEP au débit du cours d'eau directement affecté peut atteindre 41 % (station AF2). Etant donné la faible taille des STEP, c'est le débit du cours d'eau qui contrôle la contribution relative de la STEP au cours d'eau. Ainsi, malgré un débit 20 fois inférieur pour la STEP qui rejette en amont de AI2, celle-ci a une contribution relative quasiment deux fois plus importante que celle de Binic.

L'export de nutriments par les systèmes d'ANC est principalement réalisé par des transferts verticaux (lixiviation) dans les eaux souterraines (cf. section 1.2.1.2). Cependant, lors des périodes de hautes eaux, une partie de cet export peut être réalisé par des transferts latéraux plus rapides. L'impact potentiel de ces systèmes sur les transferts rapides de nutriments à l'échelle d'une crue dépend donc de nombreux facteurs difficiles à estimer à l'échelle du bassin versant. L'étude de ces systèmes devrait donc faire l'objet de recherches spécifiques afin de déterminer si cette source représente une part négligeable ou non de l'export total de nutriments dans les BV.

Tableau 12 Estimation de l'export de nutriment minimal (en considérant un rendement idéal pour le type de station étudiée) et maximal (correspondant à la charge en entrée de la station, soit l'équivalent d'un bypass) pour chaque station de l'Ic et du Frémur et estimation de la contribution relative minimale et maximale de chaque STEP au débit du cours d'eau pendant les temps sec de l'été 2013 (mai-août), fonction du débit minimal et maximum du cours d'eau pendant cette période (temps sec). EH : Equivalent-Habitant ; LB : Lit Bactérien – forte charge ; FPR : Filtre Planté de Roseaux ; LN : Lagunage Naturel ; BA : Boues Activées ; DB : Disques Biologiques ; LPM : Lit Planté de Macrophytes

BV	Station	STEP		Q (L.s ⁻¹)					Nutriments (g.s ⁻¹)					
				STEP	Cours d'eau		Contribution STEP		NT		PT		COT	
		EH	Type	M	Min	Max	% min	% max	Min	Max	Min	Max	Min	Max
Ic	AI2	600	LB	1,04	3,17	8,50	10,92	24,73	0,07	0,07	0,011	0,01	0,30	1,19
	C2	350	FPR	0,61	15,35	41,15	1,46	3,81	0,02	0,04	0,006	0,01	0,09	0,69
	R2	300	FPR	0,52	22,03	59,08	0,87	2,31	0,02	0,03	0,005	0,01	0,07	0,60
	AI6	450	LN	0,78	5,48	14,70	5,05	12,48	0,02	0,05	0,004	0,01	0,09	0,89
	I12	12000	BA	20,83	113	303	6,43	15,57	0,45	1,39	0,222	0,28	2,38	23,81
	AIEt	500	LN	0,87	15,21	40,78	2,08	5,40	0,02	0,06	0,004	0,01	0,10	0,99
	AIEt	800	LN	1,39	15,21	40,78	3,29	8,37	0,03	0,09	0,006	0,02	0,16	1,59
Frémur	AF2	250	DB	0,43	0,61	6,66	6,12	41,38	0,02	0,03	0,004	0,01	0,10	0,50
	F2	265	LPM	0,46	0,87	9,43	4,65	34,58	0,02	0,03	0,004	0,01	0,07	0,53
	AF3	350	LN	0,61	0,99	10,71	5,37	38,07	0,01	0,04	0,003	0,01	0,07	0,69
	G7	800	LN	1,39	5,24	56,73	2,39	20,96	0,03	0,09	0,006	0,02	0,16	1,59

3.2 Eléments d'hydrologie

Cette section présente quelques éléments d'hydrologie concernant les expérimentations. Ces résultats concernent exclusivement le BV du Frémur, étant donné le nombre plus important d'expérimentations par temps de pluie réalisés sur ce BV. La définition du temps de pluie et la typologie des pluies sont cependant appliquées également sur le BV de l'Ic.

3.2.1 Définition du temps de pluie et conditions hydrométéorologiques des expérimentations

La fréquence des pluies est importante sur les sites d'étude, mais les précipitations sont généralement de faible intensité. Ainsi, sur la période d'expérimentation Mai 2013 - Juin 2014, on dénombre 242 jours de pluie sur 365 ($P_{24h} > 0$ mm), dont 128 jours où $P_{24h} > 1$ mm, 55 jours où $P_{24h} > 5$ mm et 17 jours où $P_{24h} > 10$ mm. Dans ce mémoire, le « temps de pluie » est défini par une pluviométrie supérieure à 5 mm dans les 24h précédant une campagne de prélèvements. C'est en effet la limite à partir de laquelle la variation de débit à l'exutoire (rapport du débit maximum en réponse à la pluie et du débit minimum avant la pluie) du bassin versant dépasse 1,2 lors des campagnes de prélèvements (Figure 30).

Durant l'été 2013 (Mai-Août), 1 campagne par semaine a été réalisée : 13 campagnes par temps sec et 5 campagnes par temps de pluie. Pendant la période Septembre 2013 – Juin 2014, 1 campagne par mois environ a été réalisée, ce qui représente 9 campagnes au total, dont 1 campagne par temps sec (Figure 30).

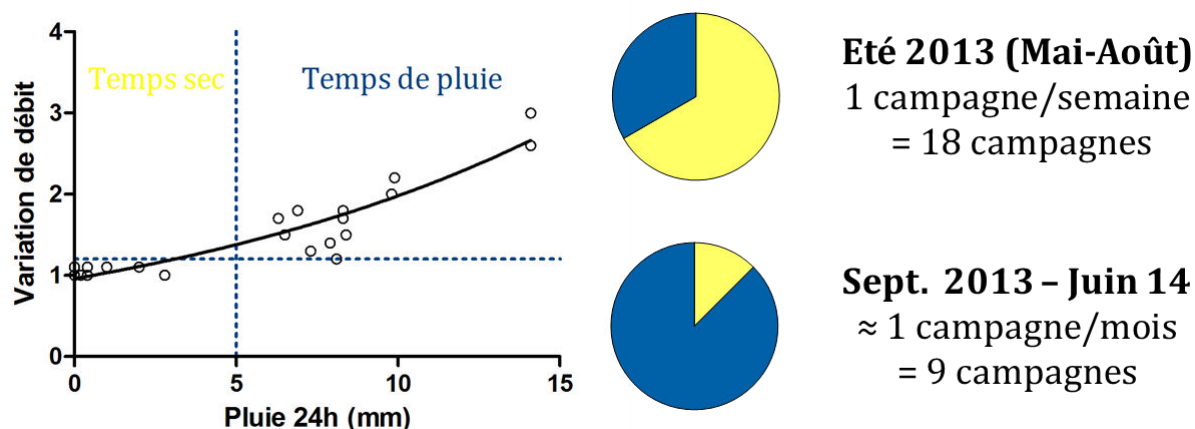


Figure 30 Définition du temps de pluie en fonction de la variation de débit à l'exutoire en réponse à la pluie (Q_{max}/Q_{base}) et proportion des campagnes de prélèvements en temps sec et en temps de pluie durant les campagnes de l'été 2013 et de la Septembre 2013 – Juin 2014

A partir de cette première classification, les campagnes de prélèvements ponctuels peuvent être séparées en deux catégories : « temps sec », lorsque $P_{24h} < 5$ mm et « temps et pluie » lorsque $P_{24h} > 5$ mm. Une pluie n'a cependant pas le même effet si elle se produit sur un sol sec ou sur un sol humide. L'Indice de Précipitation Antérieur (API), présenté dans la section 2.4.2.1, est utilisé pour estimer l'état d'humidité du sol avant la pluie. La Figure 31 présente les conditions hydrométéorologiques des campagnes de prélèvement classées en 4 catégories : « temps sec » (l'humidité du sol n'a alors pas d'importance), « pluies moyennes sur sol sec » (entre 5 et 10 mm précipitées en 24h, API < 20 mm), « pluies moyennes sur sol humide » (entre 5 et 10 mm précipitées en 24h, API > 20 mm) et « fortes pluies » ($P_{24h} > 10$ mm).

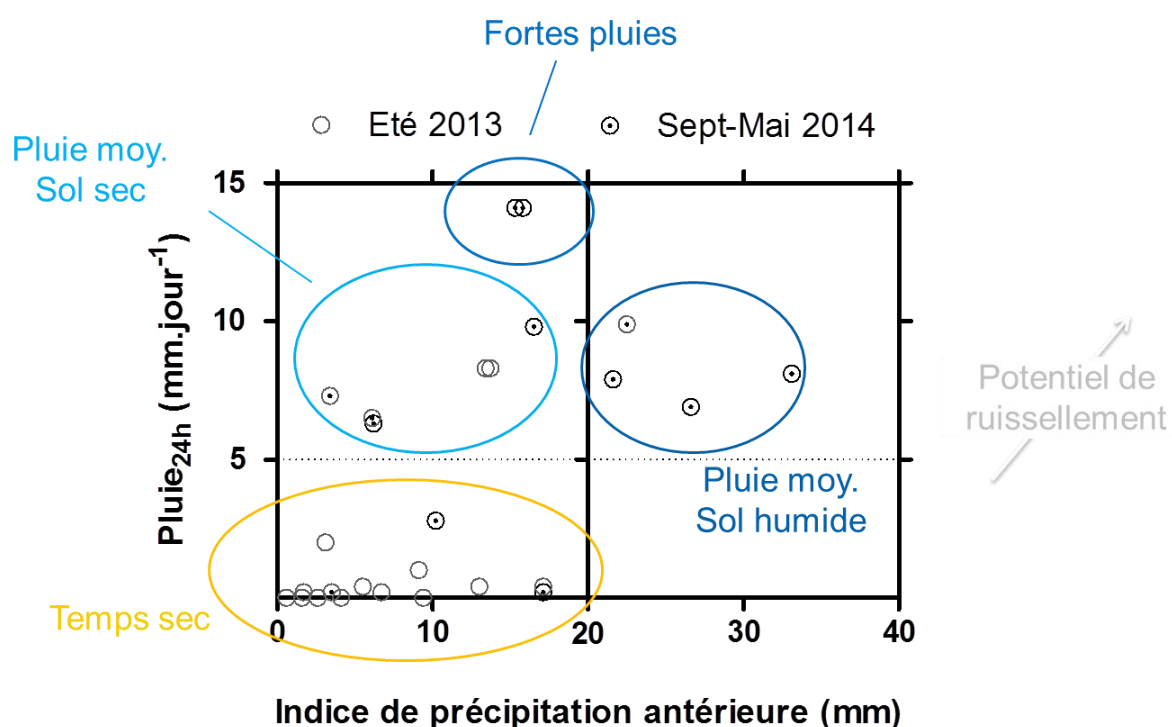


Figure 31 Caractéristiques hydrométéorologiques des campagnes de prélèvements

3.2.2 Estimation de la part d'eau « nouvelle » dans le débit cours d'eau

La mesure de la conductivité électrique en continu à AG4 et AF6 permet d'estimer les pourcentages d'eau nouvelle contribuant au débit du cours d'eau à un instant t pendant les crues. Cette estimation permet de mieux comprendre les dynamiques des nutriments pendant les crues et de tenter d'en identifier les sources. Cependant, les mesures de conductivités électriques n'ont pas été effectuées pendant toute l'année sur ces stations et de nombreuses pannes matérielles ont empêché la récolte de données en continu à la station F9.

Un modèle linéaire très simple basé sur la pluie et l'indice de précipitation antérieure (API) a été construit à partir des estimations de contribution d'eau nouvelle basées sur la conductivité électrique (cf. section 2.5.2.3). Ce modèle est construit sur la base des données produites à la station AG4 pendant la période Février-Juin 2014 (période de mesure en continu à cette station, cf. section 2.3.3.1). Le modèle est ensuite appliqué à la station F9 pour la période Août-Décembre. Des résultats satisfaisants sont obtenus compte tenu du faible nombre de données disponibles, malgré des incertitudes plus fortes sur les valeurs supérieures à 20 %. Logiquement, le modèle basé sur les données de la station AG4 surestime légèrement la contribution de l'eau nouvelle à la station F9. En effet, les nombreux drains agricoles installés sous les parcelles favorisent les transferts rapides de l'eau nouvelle en « court-circuitant » la nappe souterraine.

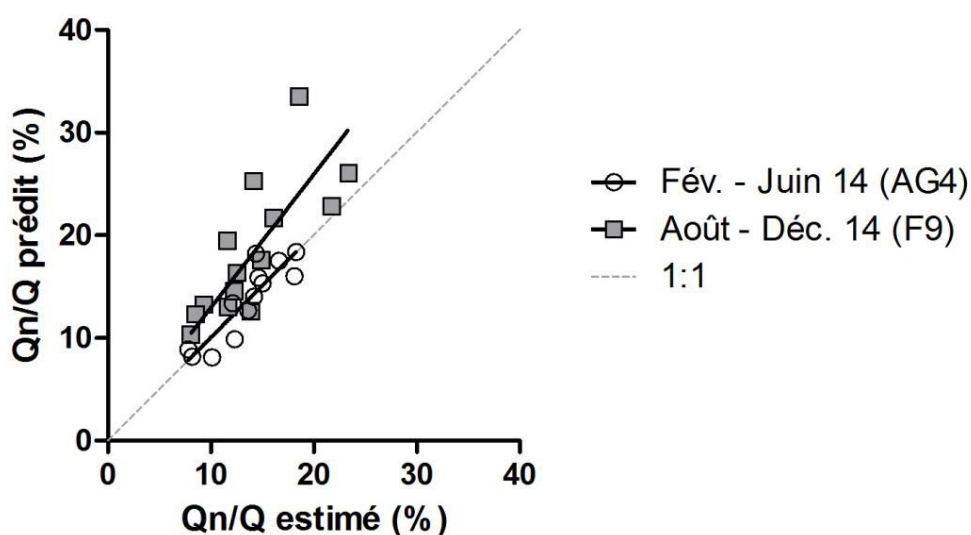


Figure 32 Comparaison des valeurs modélisées et estimées des pourcentages du volume total d'eau nouvelle dans le débit de crue. Le modèle est construit à partir de la pluviométrie précédent la crue et l'indice de précipitation antérieure (régression linéaire multiple) sur la période Février-Juin 2014 à AG4, puis appliqué sur la période Août-décembre 2014 à F9 afin de valider le modèle.

Ce modèle permet d'estimer la contribution de l'eau nouvelle au pas de temps journalier pendant toute la période d'expérimentation, même si les mesures de conductivité n'ont pas été effectuées. Les résultats de l'application du modèle sur la période Mai 2013 – Mai 2014 sont présentés dans la Figure 33. Globalement, la contribution d'eau nouvelle au débit du cours d'eau ne dépasse pas 25 % sur une journée. La contribution de l'eau ancienne au débit du cours d'eau est donc, même dans les périodes de pluviométrie importante environ trois fois supérieure à la contribution de l'eau nouvelle. La contribution est environ deux fois plus forte en hiver qu'en été, du fait de précipitations plus fréquentes et donc de sols plus humides. Ces résultats sont à relativiser car les données récoltées pour construire le modèle

incluent peu de valeurs de crues extrêmes. De plus, le calcul de l'API est basé sur un paramètre arbitraire (k), coefficient de décroissance de l'indice, basé sur la littérature (cf. section 2.4.2.1). Cette valeur devrait faire l'objet d'expérimentations afin de vérifier sa pertinence.

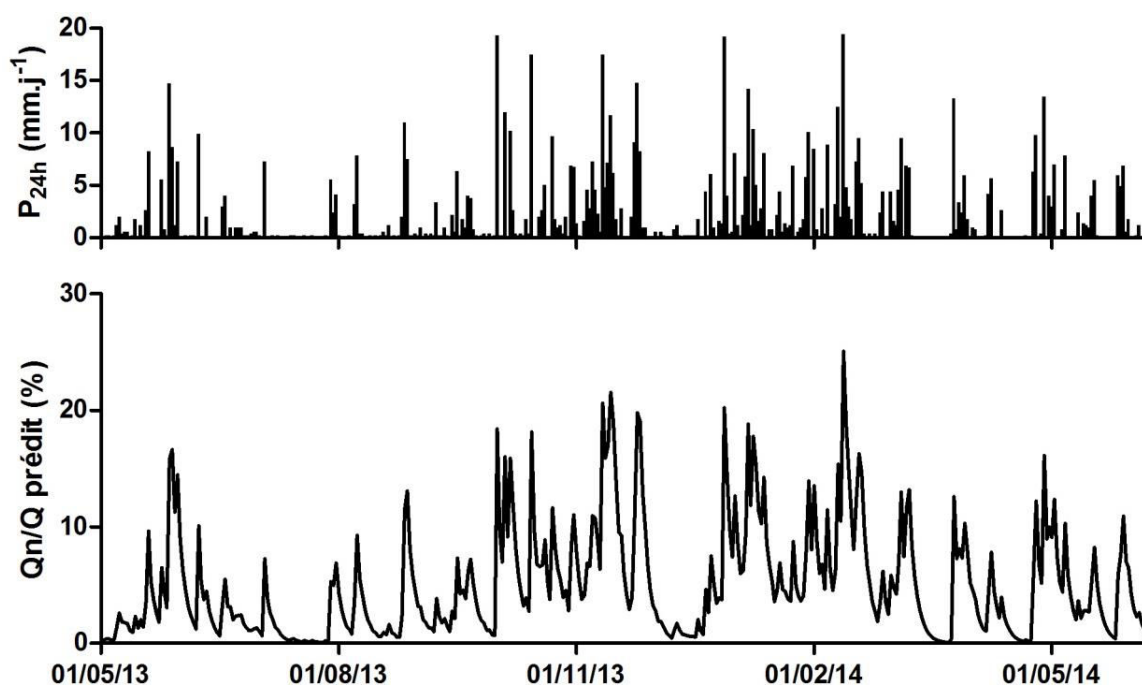


Figure 33 Estimation de la contribution journalière d'eau nouvelle sur le bassin versant du Frémur pendant la période d'expérimentation Mai 2013-Juin 2014

3.3 Apport de la spectrophotométrie UV

3.3.1 Estimation des concentrations en $\text{NO}_3\text{-N}$, COD et COT

La spectrophotométrie UV a été utilisée afin d'estimer les concentrations en $\text{NO}_3\text{-N}$, COD et COT lors des campagnes de prélèvements et pendant les crues. Cette méthode a permis de réaliser des prélèvements à une fréquence importante pendant l'été 2013 : 1 campagne toutes les semaines sur 32 stations pendant 4 mois (18 campagnes au total), ce qui représente 576 échantillons. L'estimation des concentrations basées sur le spectre peut cependant être dépendante de la localisation des stations et des différentes sources de nutriments estimés. La robustesse de cette méthode doit donc être vérifiée.

5 campagnes « complètes » ont été réalisées pendant l'été 2013, et 9 campagnes « complètes¹² » ont été réalisées de Septembre 2013 à Août 2014, couvrant ainsi une large gamme de conditions hydrométéorologiques durant l'année et de conditions liées aux types

¹² Lors de ces expérimentations, toutes les formes de nutriments ont été analysées.

de sources de nutriments impliquées dans chaque sous-BV (voir section 3.2.1). De plus, 8 crues « complètes » ont été réalisées aux stations AF6, AG4 et 6 crues à la station F9 de Février à Juin 2014 (12 échantillons par crue), soit 264 échantillons, couvrant une large gamme de variations de la qualité de l'eau à une échelle de temps très courte pendant la période de fertilisation (changement de nature de la matière organique prévisible).

Pour tester la robustesse des indices DSA_{230} et DSA_{300} à estimer respectivement les concentrations en NO_3-N et en COD, un modèle de prédiction a été construit sur les données issues des campagnes de prélèvement puis appliqué aux données issues des prélèvements automatiques en crue. La Figure 34 présente la comparaison des valeurs prédites par spectrophotométrie UV et des valeurs analysées en laboratoire. Les modèles sont très robustes : pour les nitrates l'erreur quadratique moyenne (RMSE) est de seulement 0,3 $mg.L^{-1}$ pour une gamme de valeurs allant d'environ 5 à 20 $mgN.L^{-1}$; pour le COD, l'erreur est de 1,2 $mg.L^{-1}$ pour une gamme de valeurs allant d'environ 5 à 20 $mgC.L^{-1}$. Etant donnée la très forte corrélation entre le COD et le COT lors des campagnes de prélèvements (c.f 3.4.5), la régression linéaire multiple est utilisée seulement sur les crues. L'erreur est de 3,0 $mg.L^{-1}$ pour une gamme de valeurs allant d'environ 5 à 60 $mgC.L^{-1}$ en COT.

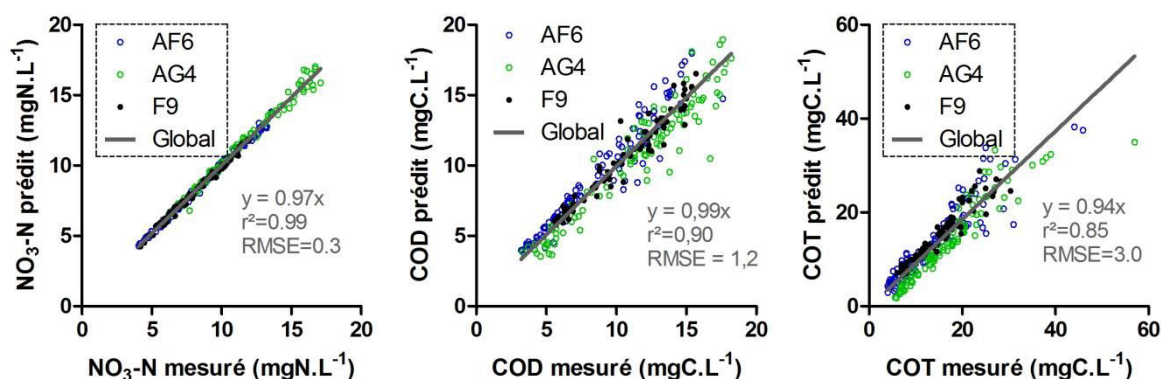


Figure 34 Comparaison des concentrations en NO_3-N , COD et COT prédites (à partir des spectres UV) et analysées en laboratoire

Les équations liées à ces modèles sont les suivantes :

$$[NO_3 - N] (mgN.L^{-1}) = 0,665 * DSA_{230} - 0,29 \quad (16)$$

$$[COD] (mgC.L^{-1}) = 151 * DSA_{300} + 4,75 \quad (17)$$

$$[COT] (mgC.L^{-1}) = -29,4 * Fn + 1595,6 * A_{280} - 3047,5 * A_{300} + 1489 * A_{330} + 33 \quad (18)$$

où :

F_n : Facteur de normation

A_{280} , A_{300} , A_{330} : absorbances brutes à 280, 300 et 330 nm

DSA_{230} , DSA_{300} : Indices calculé à partir de la dérivée seconde de l'absorbance à 230 nm et 300 nm

3.3.2 Indices UV

Hormis les indices DSA_{230} et DSA_{300} , d'autres indices apparaissent lorsque l'on calcule la dérivée seconde du spectre brut. Dans la gamme de longueur d'onde correspondant à la matière organique (250 - 350 nm), on observe également des épaulements autour de 270 nm, 280 nm et de 330 nm. Un exemple est donné sur la Figure 35 de différences entre les dérivées secondes des spectres analysés sur 3 stations le 13/06/13 : I10 sur l'Ic et AF3 et G3 sur le Frémur. Ces épaulements ont déjà été observés par (Delpla, 2011) et (Piel, 2013) qui n'ont cependant pas identifié de critères de discrimination de l'origine naturelle ou anthropique de la matière organique dissoute. La signification de ces signaux en lien avec la nature du carbone organique dissous sera examinée ultérieurement en tenant compte d'une part, de certaines stations caractéristiques et d'autre part, des différents paramètres de la qualité de l'eau analysés.

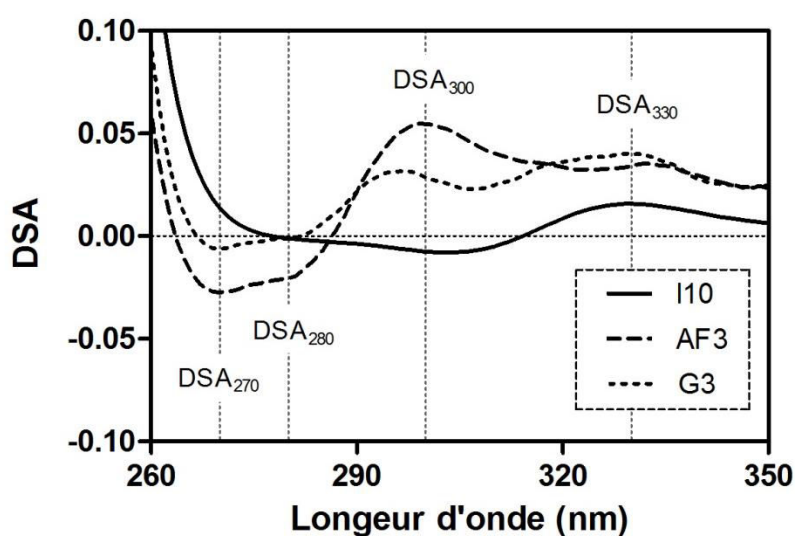


Figure 35 Exemples de Dérivée Seconde de l'Absorbance (DSA) des spectres analysés lors de la campagne de prélèvements ponctuels du 13/06/13 et indices associés : DSA_{270} , DSA_{280} , DSA_{300} et DSA_{330}

3.3.3 Apport de la mesure UV haute fréquence

La mesure UV haute fréquence peut apporter des éléments de connaissances à court, moyen et long terme. Les paramètres hydrologiques, physico-chimiques et les concentrations en $\text{NO}_3\text{-N}$ et en COD (calculées à partir des indices UV) sont présentés dans la Figure 36 pour la station F9 pendant une décade. Deux évènements hydrologiques significatifs se produisent durant cette période (21 mars : 13,3 mm, 25 mars : 6 mm). Le débit est multiplié respectivement par environ 4 et 2 pour ces deux évènements. Le pourcentage de contribution de l'eau nouvelle est calculé à partir de la mesure de la conductivité électrique (séparation hydrologique). Le premier évènement (21 mars) produit une réponse importante des concentrations en $\text{NO}_3\text{-N}$ et COD dans la rivière. La concentration en $\text{NO}_3\text{-N}$ diminue de $8,8 \text{ mg.L}^{-1}$ avant la crue à un minimum de $5,2 \text{ mg.L}^{-1}$, et la concentration en COD augmente de $3,9 \text{ mg.L}^{-1}$ à un maximum de $12,8 \text{ mg.L}^{-1}$. Lorsque survient la seconde crue, la rivière est toujours influencée par la contribution de l'eau nouvelle, et les concentrations en $\text{NO}_3\text{-N}$ et en COD atteignent respectivement un minimum de $5,6 \text{ mg.L}^{-1}$ et un maximum de $9,6 \text{ mg.L}^{-1}$, ce qui est proche du premier évènement malgré une pluie quasiment deux fois inférieure. Les pics de concentration (minimum pour les $\text{NO}_3\text{-N}$, maximum pour le COD) ne sont donc pas directement proportionnels à la pluie qui crée l'évènement mais également aux conditions antécédentes. Ainsi, le pourcentage d'eau nouvelle contribuant au débit total de la rivière est quasiment le même pour les deux crues (maximum de contribution de l'eau nouvelle respectivement de 28,3 et 27 % pour la 1^{ère} et la 2^{nde} crue).

Le 31/03/14, les concentrations en $\text{NO}_3\text{-N}$ et en COD n'ont toujours pas atteint une valeur stable, même si leur variation est faible. En effet, la contribution de l'eau nouvelle est encore importante 5 jours après la crue. On peut supposer que cette eau nouvelle provient d'écoulement hypodermiques, plus lents que le ruissellement à atteindre l'exutoire. Ces écoulements peuvent donc avoir une forte influence sur le cours d'eau bien après la crue. De plus, cette contribution est entretenue par les nombreuses pluies faibles (< 5 mm) sur le bassin versant après le 25 mars.

La ligne de base des concentrations, correspondant à la concentration moyenne des eaux souterraines contribuant à 100 % au débit du cours d'eau avant les évènements pluvieux peut également être aisément extraite à partir de ce graphe.

Ces informations sont parfois difficiles à tirer à partir des suivis par préleveurs automatiques en raison des contraintes matérielles, de temps ou humaines. De plus, l'analyse directe des échantillons permet d'éviter l'incertitude liée au délai entre le

prélèvement et l'analyse des échantillons, qui augmente du dernier au premier échantillon prélevé. Le monitoring haute-fréquence est donc très adapté au suivi d'évènements hydrologiques multiples et à l'étude des dynamiques des nutriments en crue, comme l'a récemment démontré [Aubert \(2013\)](#).

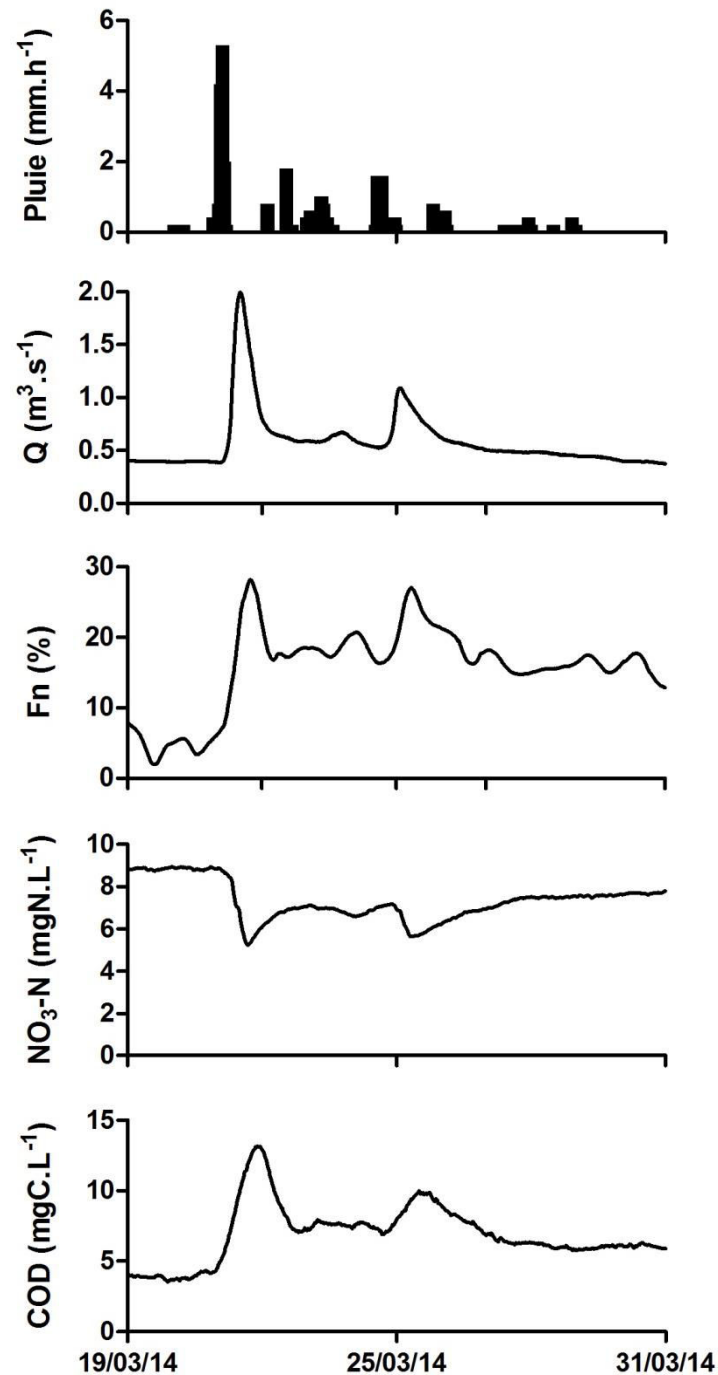


Figure 36 Variation des paramètres hydrologiques (pluie horaire, débit (Q), pourcentage d'eau nouvelle (Fn, calculé à partir des valeurs de conductivité électrique) et des concentrations en $\text{NO}_3\text{-N}$ et COD (basées respectivement sur les indices UV DSA₂₃₀ et DSA₃₀₀) du 19 mars au 31 mars 2014 (Monitoring haute fréquence à la station F9 incluant temps sec et temps de pluie

3.4 Qualité de l'eau

3.4.1 Caractéristiques globales

Le Tableau 13 présente les statistiques basiques (nombre d'échantillons, moyenne, percentiles 10 et 90) sur les deux BV de l'Ic et du Frémur, et un test non paramétrique de significativité (Mann-Whitney) de la différence entre les moyennes des deux BV. Tous les paramètres sont extrêmement significativement différents, sauf les MES et le pH (significativement différents) et le NT (non significativement différent). La différence la plus notable est la différence entre les moyennes des concentrations en carbone organique dissous et total : elle est deux fois plus élevée sur le Frémur (COD : 9,6 mg.L⁻¹ ; COT : 11,2 mg.L⁻¹) que sur l'Ic (COD : 4,5 mg.L⁻¹ ; COT : 6 mg.L⁻¹). C'est le cas également pour les concentrations en orthophosphate et phosphore total (Sur l'Ic, PO₄-P : 0,12 mg.L⁻¹ ; PT : 0,41 mg.L⁻¹ et sur le Frémur, PO₄-P : 0,21 mg.L⁻¹ ; PT : 0,80 mg.L⁻¹), et en NH₄-N, N_{org} et NO₂-N (respectivement 0,2 ; 0,9 et 0,03 mg.L⁻¹ sur l'Ic et 0,5 ; 1,6 et 0,05 mg.L⁻¹ sur le Frémur). A contrario, le taux de saturation en oxygène est plus faible en moyenne sur le Frémur (87,0 % contre 93,8 % sur l'Ic). Si la moyenne en NO₃-N est inférieure pour le Frémur (8,4 mg.L⁻¹ contre 9,3 mg.L⁻¹ sur l'Ic), la moyenne en TN est en revanche équivalente. Globalement, on ne distingue pas de différences très importantes entre les moyennes des paramètres physico-chimiques des deux bassins versants, hormis la conductivité électrique qui est supérieure sur le Frémur (479 µS.cm⁻¹ contre 396 µS.cm⁻¹ sur l'Ic). L'ammonium est la forme de nutriment dont les variations sont les plus importantes (coefficient de variation respectivement de 501 % et 429 % sur le Frémur). L'azote organique, les nitrites, les formes de phosphore, les matières en suspension et la turbidité ont également un coefficient de variation supérieur à 75 % sur l'Ic. On note un coefficient de variation beaucoup plus important sur le Frémur (169 % contre 43 % sur l'Ic) qui indique une plus grande variabilité des concentrations moyennes sur chaque station.

Tableau 13 Statistiques globales et par bassin versant sur les concentrations en nutriments analysés et les paramètres physico-chimiques mesurés lors des campagnes de prélèvements (n = nombre d'échantillons ; P10 : percentile 10 ; Moy : moyenne ; P90 : percentile 90 ; p : significativité de la différence des moyennes entre l'Ic et le Frémur (test t non-paramétrique de Mann-Whitney ; * : p <0,001 ; ** : p<0,01 ; * : p<0,05 ; ns : non significatif). Temp : Température de l'eau ; CE : conductivité électrique ; % O2 : taux de saturation en oxygène ; Turb : turbidité)**

BV	Ic					Frémur					Ic/Frémur
Stats.	Moy	n	CV	P10	P90	Moy	n	CV	P10	P90	p
NH ₄ -N	0,2	228	501	0,0	0,2	0,5	202	429	0,0	0,7	***
N _{org}	0,9	228	195	0,2	1,6	1,6	202	217	0,5	2,0	***
NO ₃ -N	9,3	228	78	5,9	13,0	8,4	202	169	2,2	15,7	***
NO ₂ -N	0,03	227	183	0,01	0,06	0,05	202	112	0,01	0,10	***
TN	10,4	227	210	7,2	13,7	10,5	202	70	4,7	17,2	ns
COD	4,5	220	54	1,6	7,7	9,6	194	62	2,6	17,8	***
COT	6,0	225	57	2,0	10,2	11,2	201	63	3,6	20,2	***
PO ₄ -P	0,12	227	131	0,03	0,19	0,21	202	94	0,15	0,26	***
PT	0,41	228	126	0,09	0,71	0,80	202	76	0,23	0,90	***
MES	20	224	42	4	44	22	200	47	4	45	*
Temp	11,7	482	32	8,8	14,7	12,5	416	55	8,5	16,5	***
CE	396	478	27	330	448	479	416	49	367	593	***
pH	7,5	482	24	7,1	7,9	7,5	407	23	7,1	8,0	*
Redox	205	478	21	85	315	178	415	24	69	299	***
% O2	93,8	478	6	87,1	98,7	87,0	416	12	75,9	95,8	***
Turb	17	458	5	4	40	21	415	5	5	42	***

Les eaux douces superficielles sont classées selon leur qualité dans les groupes A1, A2 et A3 en fonction des critères définis par arrêté du ministre chargé de la santé relatif aux limites de qualité des eaux douces superficielles utilisées pour la production d'eau destinée à la consommation humaine ([Arrêté du 11 janvier 2007](#)). Leur utilisation pour la consommation humaine est subordonnée pour les eaux classées en :

Groupe A1 : à un traitement physique simple et à une désinfection ;

Groupe A2 : à un traitement normal physique, chimique et à une désinfection ;

Groupe A3 : à un traitement physique et chimique poussé, à des opérations d'affinage et de désinfection.

Le Tableau 14 présente les valeurs guide (G) et limites (L) de qualité des eaux douces superficielles utilisées pour la production d'eau destinée à la consommation humaine qui ont été mesurés dans le cadre de cette étude.

Tableau 14 Paramètres analysés lors de cette étude concernés par l'arrêté du 11 janvier 2007 relatif aux limites de qualité des eaux douces superficielles utilisées pour la production d'eau destinée à la consommation humaine. Les concentrations en NH₄-N, NK, NO₃-N et PT sont exprimées dans les mêmes unités que les concentrations mesurées dans cette étude (en mgN.L⁻¹ et mgP.L⁻¹). Les valeurs limites officielles ont donc été converties et arrondies à 10⁻² près. G : Valeur Guide ; L : Valeur Limite.

Groupe	A1		A2		A3	
Paramètre	G	L	G	L	G	L
NH₄-N	0,04		0,78	1,16	1,55	3,10
NK	1,00		2,00		3,00	
NO₃-N	5,65	11,30		11,30		11,30
PT	0,17		0,31		0,31	
COT		10		10		10
Conductivité	< 1100		< 1100		< 1100	
MES	25 (G)					
pH	6,5 – 8,5		5,5 - 9		5,5 - 9	
% O₂	> 70		> 50		> 30	
Température	< 25		< 25		< 25	

Globalement, les concentrations en nutriments ou les paramètres physico-chimiques respectent les limites imposées pour le captage des eaux superficielles destinées à la consommation humaine. Les concentrations en NH₄-N moyennes ainsi que le percentile 90 (P90) de l'Ic et du Frémur se situent dans le groupe A1. Les concentrations en NK (donnée non incluse dans le Tableau 13, calculé en faisant la somme des concentrations en NH₄-N et N_{org}) se situent en moyenne dans le groupe A1 pour l'Ic et A2 pour le Frémur mais A3 pour les 2 BV en ce qui concerne le P90 (valeur guide). Les concentrations limites en NO₃-N sont respectées en moyenne mais sont dépassées en ce qui concerne le P90 pour les deux BV. Ces valeurs de dépassement correspondent aux périodes de temps sec et ne permettent donc pas de respecter les normes pour la production d'eau potable à partir de ces eaux brutes. Les concentrations en PT sont supérieures aux valeurs guide sur les 2 BV en moyenne. Sur l'Ic, les concentrations en COT respectent les limites réglementaires en moyenne et sont légèrement supérieures pour le P90. Sur le Frémur, les concentrations en COT sont beaucoup plus fortes et déclassent ces eaux brutes par une valeur moyenne supérieures à la valeur limite. Enfin, toutes les valeurs limites sont respectées en ce qui concerne les paramètres physico-chimiques.

3.4.2 Evolution temporelle par stations pendant l'été 2013 (mai-août)

3.4.2.1 Typologie des stations en fonction des tendances observées

La Figure 37 et la Figure 38 illustrent l'évolution des concentrations en NO₃-N et en COD pendant l'été 2013 (mai à août) pour chaque station de l'Ic et du Frémur. On appellera « comportement » l'évolution globale de ces deux concentrations sur chaque station. Il est à noter que les échelles de concentrations sont différentes entre les stations.

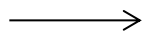
L'évolution des concentrations en NO₃-N et du COD, par temps sec, conduisent à proposer 3 groupes dont 2 groupes principaux (Groupe 1 et Groupe 2) qui constituent environ les deux tiers des stations étudiées sur les deux BV (21 sur 32) :

- **Groupe 1** : AI2, AI4, AI5, AI6, R1, R2, C1, C2, I1, I3, I5, I6, I7b, et I10 sur l'Ic et AF6, AF9, F2, F3, F6, F8, F9, AG4 et G7 sur le Frémur
- **Groupe 2** : AIEt sur l'Ic et AF2, AF4, AF5 et AF9 sur le Frémur
- **Groupe 3** : I12 sur l'Ic et AF3 sur le Frémur

Les comportements des stations G1, G2 et G3, en amont du Guinguénoual sont utilisés pour décrire le comportement de G7. Cette station particulière est décrite à part dans le groupe 1.

Les groupes 1 et 2 peuvent être subdivisés en sous-groupes :

- le *Groupe 1a* (AI2, AI4, AI5, AI6, R1, I1, I3, I5, I6, I7b sur l'Ic et AF6, F2, F3, AG4 sur le Frémur) et le *Groupe 1b* (R2, C1, C2 et I10 sur l'Ic et F6, F8 et F9 sur le Frémur) ;
- le *Groupe 2a* (AIet sur l'Ic et AF2, et AF5 sur le Frémur) et le *Groupe 2b* (AF4 et AF9 sur le Frémur).



Cette page a été laissée blanche par souci de lisibilité

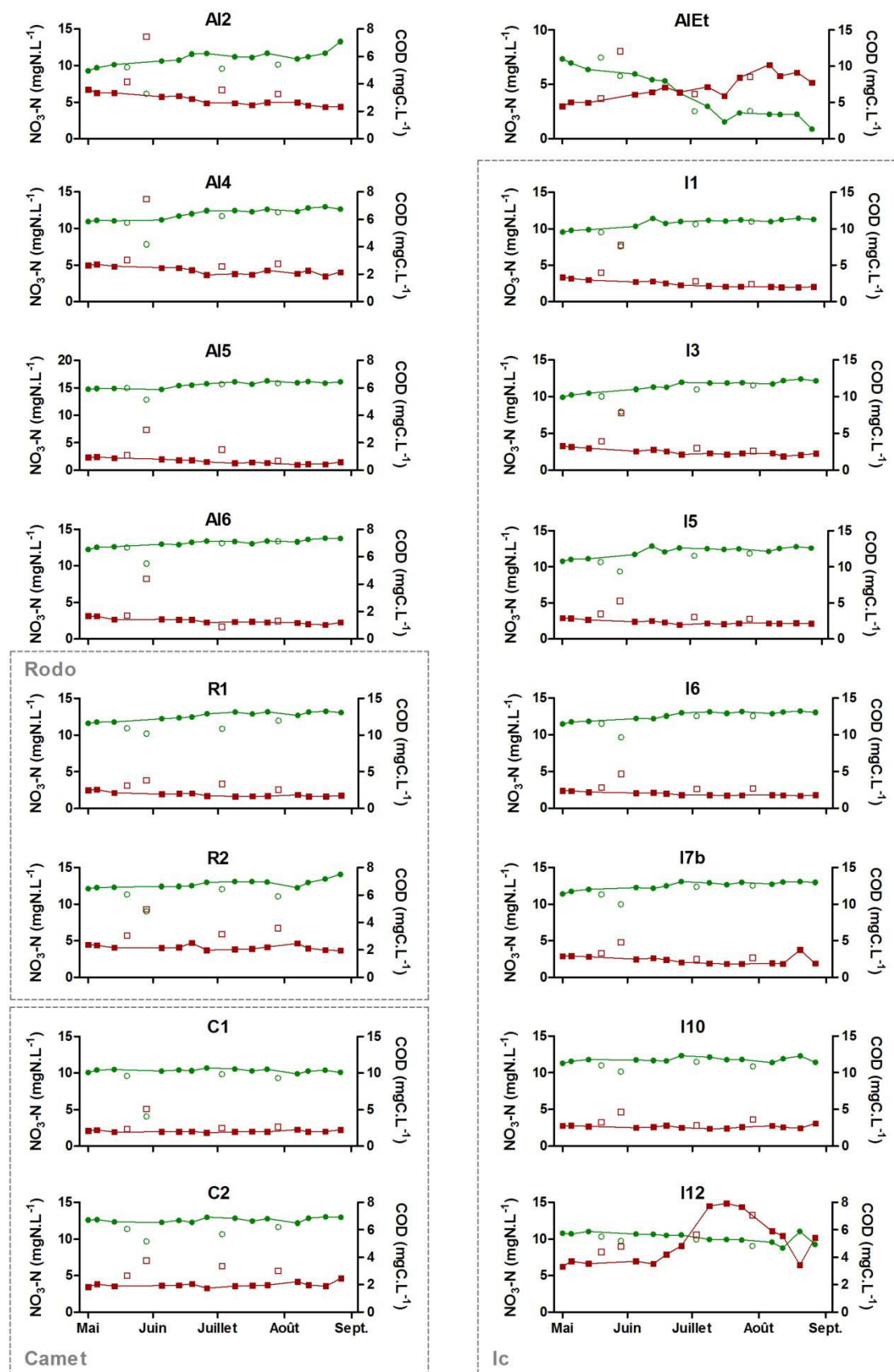


Figure 37 Evolutions des concentrations en $\text{NO}_3\text{-N}$ et en COD sur toutes les stations de l'Ic de mai à août 2013 (concentrations calculées à partir de la corrélation entre les indices UV et les analyses laboratoire)

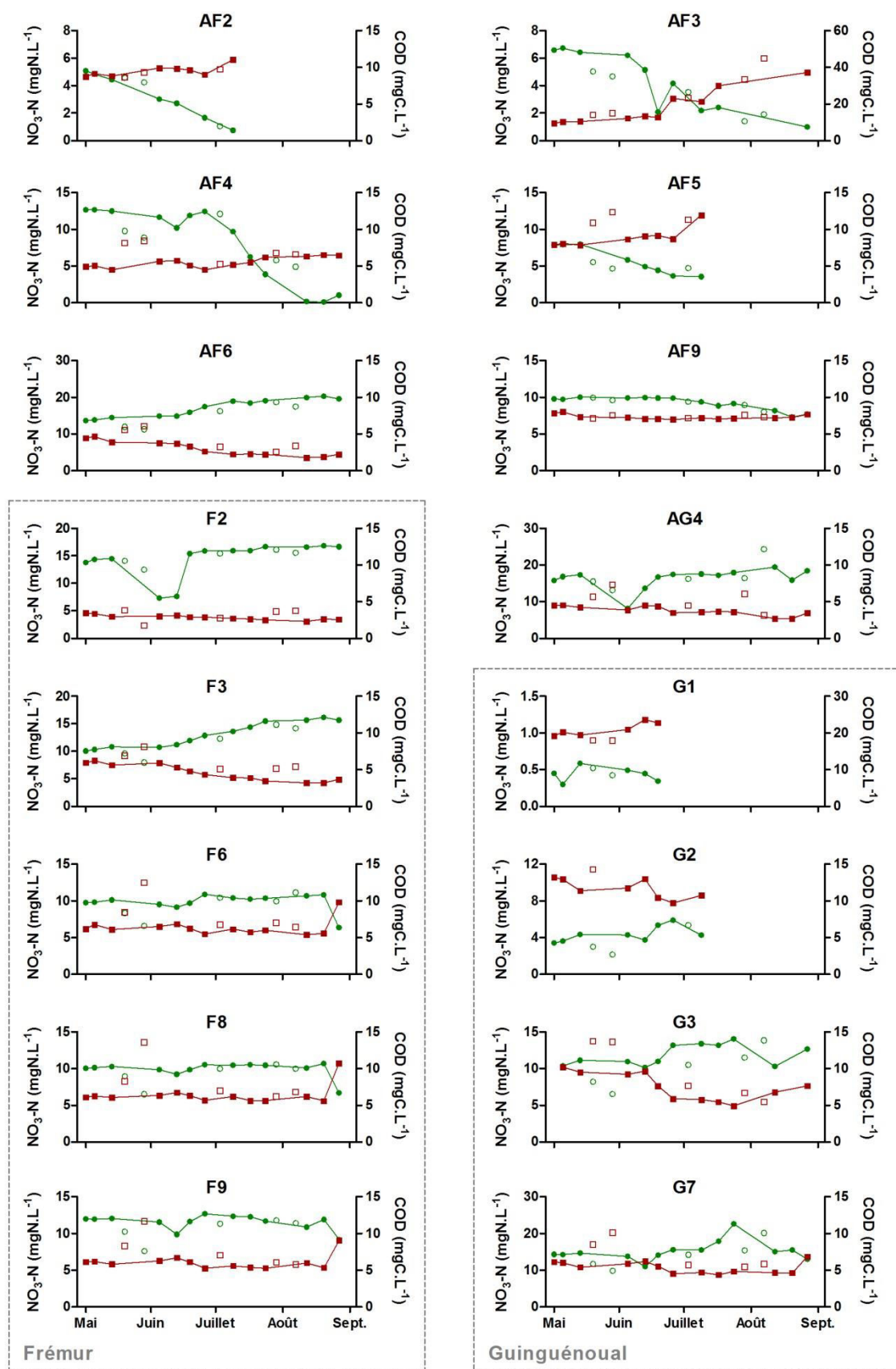


Figure 38 Evolutions des concentrations en $\text{NO}_3\text{-N}$ et en COD sur toutes les stations du Frémur de mai à août 2013 (concentrations calculées à partir de la corrélation entre les indices UV et les analyses laboratoire)

Le descriptif des groupes est réalisé à partir des données par temps sec.

3.4.2.1.1 Groupe 1

Ce premier groupe correspond aux cours d'eau dont le COD est inférieur à 5 mg.L⁻¹. Ce groupe est caractérisé par le fait que sur l'ensemble de l'été, l'évolution des concentrations est relativement faible entre le début et la fin de l'été. On distingue 1 ou 2 périodes :

- Une première période pendant laquelle les concentrations en NO₃-N augmentent et le COD diminue.
- Une deuxième période correspondant à une stabilisation des concentrations.

Groupe 1a. Ce groupe présente les deux périodes. Les NO₃-N augmentent et le COD diminue de début mai à fin juin (exemple du Rodo à la station R1, Figure 39). Les pentes d'évolution des concentrations dCOD/dt et dNO₃-N/dt sont relativement similaires entre les stations pendant cette période (coefficient de variation = 33 %). De début juillet à fin août, les concentrations en NO₃-N et COD se stabilisent.

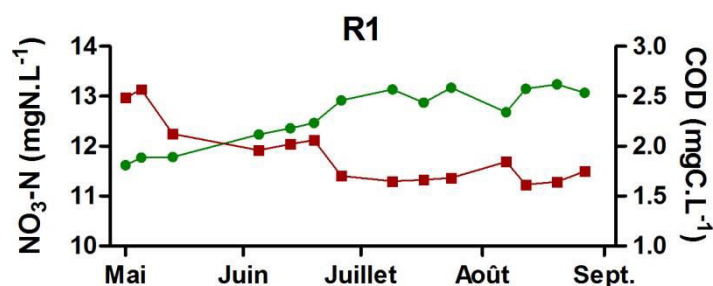


Figure 39 Exemple de station du Groupe 1a

Groupe 1b. Ce groupe présente très peu d'évolution des concentrations NO₃-N et COD au cours de l'été.

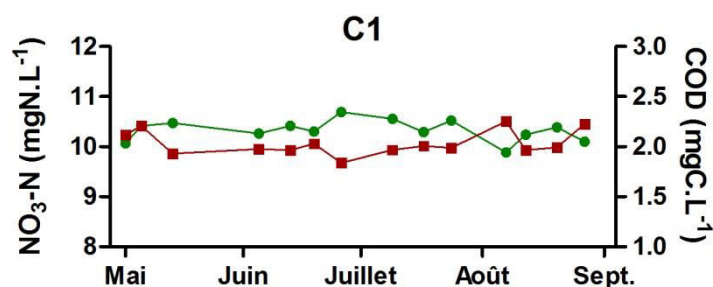


Figure 40 Exemple de station du Groupe 1b

3.4.2.1.2 Groupe 2

Ce deuxième groupe rassemble les cours d'eau dont le COD est compris entre 5 mg.L⁻¹ et 10 mg.L⁻¹.

Les concentrations en NO₃-N diminuent et le COD augmente. L'évolution des concentrations est importante entre le début et la fin de l'été.

Groupe 2a. Les concentrations en NO₃-N diminuent progressivement au cours de l'été jusqu'à être quasi-nulles, tandis que les concentrations en COD augmentent proportionnellement. A la station AF9, on observe toutefois une diminution en NO₃-N et une augmentation en COD très faibles par rapport aux autres stations du groupe. Notons que les cours d'eau des stations AF2 et AF5 sont taris début juillet.

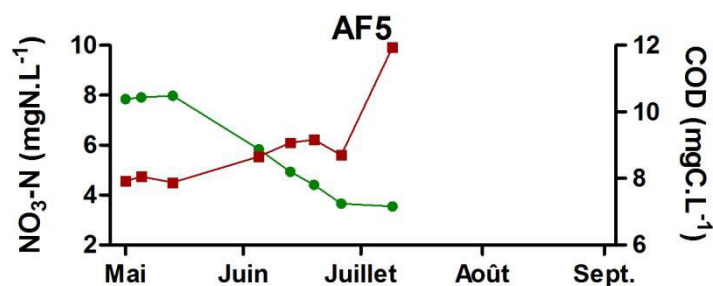


Figure 41 Exemple de station du Groupe 2a

Groupe 2b. Les concentrations en NO₃-N et COD restent relativement stables jusqu'à fin juin. A partir de début juillet, les concentrations en NO₃-N diminuent très fortement jusqu'à être quasiment nulles à la fin de l'été, tandis que le COD reste relativement stable pendant cette période.

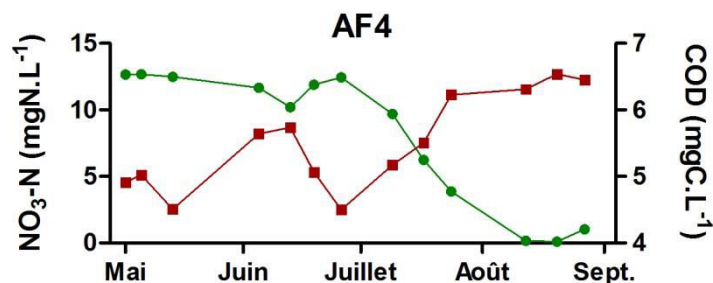


Figure 42 Exemple de station du Groupe 2b

3.4.2.1.3 Groupe 3 (stations fortement influencées par une STEP)

Deux stations constituent le groupe de par la forte influence qu'exercent les rejets de STEP à la station de prélèvement. Le COD est variable, entre 5 mg.L⁻¹ à plus de 30 mg.L⁻¹

- **Station I12.** On observe une forte augmentation des concentrations en COD à partir de mi-juin jusqu'à mi-août, qui n'est pas corrélée avec l'évolution des concentrations en NO₃-N. Ces dernières diminuent légèrement et régulièrement de début mai à fin août.
- **Station AF3.** Les concentrations en NO₃-N et COD restent relativement stables jusqu'à mi-juin, puis les concentrations en NO₃-N diminuent fortement et les concentrations en COD augmentent fortement jusqu'à la fin de l'été pour atteindre une valeur proche de 40 mgC.L⁻¹.

3.4.2.1.4 Evolution des différents groupes par temps de pluie

Par temps de pluie, les NO₃-N diminuent systématiquement tandis que le COD augmente pour les Groupe 1 et 3. Le Groupe 2 ne réagit pas de manière systématique. Globalement, les NO₃-N diminuent et le COD augmente lors des pluies de mai-juin, tandis que les NO₃-N et le COD augmentent tous les deux lors des pluies de juillet-août. Enfin, la Station AF9 est la seule station dont les concentrations en NO₃-N et en COD restent stables par temps de pluie au cours de l'été.

3.4.2.2 Interprétation des tendances : hypothèses et questionnements

3.4.2.2.1 Groupe 1

3.4.2.2.1.1 Groupe 1a

En été, le développement des plantes aquatiques et de la zone riparienne devrait favoriser la fixation d'azote, diminuant ainsi les concentrations de NO₃-N dans la rivière (Kreiling et al., 2010; Vidon et al., 2010). Or les concentrations en NO₃-N augmentent au cours de l'été dans les cours d'eau du Groupe 1a alors que le COD diminue.

L'augmentation des concentrations en NO₃-N dans les cours d'eau du groupe 1 au cours de l'été pourrait s'expliquer par deux phénomènes :

- 1) une contribution plus importante du réservoir souterrain profond au cours de l'été qui alimente le cours d'eau en NO₃-N; ce qui suppose une connectivité hydrologique constante entre la nappe et le cours d'eau

- 2) une diminution de la rétention et/ou de la dénitrification dans le cours d'eau au cours de l'été.

L'hypothèse 1 ne semble pas suffisante pour expliquer ce qui est observé. En effet, les réservoirs souterrains profonds, bien que très peu chargés en COD (Lambert, 2013) sont également très peu chargés en $\text{NO}_3\text{-N}$, grâce à un temps de résidence plus long et une dénitrification généralement plus importante (Butturini et al., 2003; Molénat et al., 2002; Pauwels and Talbo, 2004; Pauwels et al., 2001). L'hypothèse 2 implique que la connectivité hydrologique de la rivière avec des zones favorisant la rétention et/ou la dénitrification diminue durant l'été. Une troisième hypothèse serait que le flux d'azote (plus faible à la fin juillet du fait d'une diminution de la connectivité hydrologique) provenant des réservoirs profonds serait assimilé par la végétation aquatique (fixation), ce qui expliquerait la stabilisation observée à partir de fin juillet.

Le COD est principalement transféré vers les eaux de surface lorsque les eaux souterraines (en connexion hydrologique avec la rivière) atteignent des horizons riches en carbone organique, situés en surface ou juste sous la surface du sol (cf. section 1.2.2). La concentration en COD dans la rivière ne dépend pas de la concentration dans les eaux souterraines mais de la hauteur d'eau drainant les sols. Au cours de l'été, le débit de la rivière diminue avec le tarissement du (des) réservoir(s) souterrain(s), et les horizons de sol drainés par les eaux souterraines, situés en profondeur du sol, sont donc moins chargés en carbone organique. Les $\text{NO}_3\text{-N}$ sont principalement transférés par les eaux souterraines après lixiviation et/ou transferts dans les sols (cf. section 1.2.1). La concentration en $\text{NO}_3\text{-N}$ dans la rivière par temps sec en été dépend donc uniquement de la concentration dans les eaux souterraines et des transformations dans le cours d'eau ou à proximité du cours d'eau. La diminution de la connectivité hydrologique entre la rivière et les « hot spots » de dénitrification dans le BV pendant l'été (zone riparienne notamment), et/ou la diminution de l'accès des plantes de la zone riparienne à l'eau de rivière, limitant l'absorption par celles-ci pourraient expliquer en partie les évolutions des concentrations sur les stations du groupe 1. Le flux d'azote (plus faible du fait de la diminution de la connectivité hydrologique, notamment dans la deuxième période) pourrait être également éliminé par les plantes aquatiques dont le développement permettrait d'absorber en continu le flux d'azote, expliquant la stabilisation observée.

En ce qui concerne le COD, à partir de début Juillet, les concentrations en COD (très faibles) deviennent stables après avoir diminuées au début de l'été. On peut formuler 2 hypothèses quant à cette stabilisation :

- 1) l'impact de la connectivité hydrologique sur les concentrations en COD dans la rivière est important jusqu'à un certain seuil de débit, au-delà duquel les horizons drainés par les eaux souterraines ont toujours le même potentiel d'export de COD dans la rivière ;
- 2) une contribution plus importante d'un autre réservoir de carbone pendant cette période, le carbone autochtone, pourrait expliquer cette stabilisation. Cette deuxième hypothèse est supportée par des observations récentes montrant qu'environ 80 % du COD exporté par les rivières en fin d'été peut être d'origine autochtone ([Lambert, 2013](#)).

3.4.2.2.1.2 Groupe 1b

Les stations du groupe 1b sont généralement situées en aval des deux bassins versants. On peut logiquement supposer que la connectivité hydrologique entre les eaux souterraines et les horizons de sols riches en carbone organique est plus faible en amont qu'en aval, sauf cas exceptionnel. Ceci pourrait expliquer que les stations du Groupe 1b, malgré des comportements similaires aux stations du Groupe 1a, aient des concentrations relativement stables pendant l'été. En comparant la pente moyenne des cours d'eau des sous BV du groupe 1a et du groupe 1b (Figure 43), on observe effectivement une différence significative entre les médianes de ces deux groupes ($p = 0,0038$). Il n'existe pas de différence significative entre ces deux groupes pour les autres paramètres topographiques (cf. section 3.1.1).

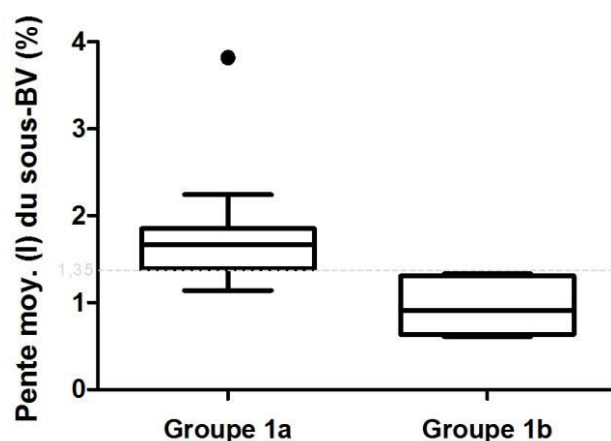


Figure 43 Différences de pentes moyennes (I) du cours d'eau des sous-BV de l'Ic et du Frémur entre le groupe 1 et le groupe 2

Dans ce groupe, la station G7 en aval du Guinguénoual est un peu particulière. Si les tendances des concentrations en $\text{NO}_3\text{-N}$ et COD sont globalement les mêmes que pour les autres stations du groupe 1a, on observe plutôt des concentrations stables jusqu'à mi-juin puis une augmentation de $\text{NO}_3\text{-N}$ et une diminution de COD, et enfin une baisse de $\text{NO}_3\text{-N}$ et une augmentation en COD mi-août. Cette différence peut être attribuée à une dynamique hydrologique plus importante sur ce sous-BV. En effet, si les concentrations en COD tendant à diminuer en tout début de période, elles ré-augmentent après les deux pluies de mai (20/05/13 et 29/05/13), suggérant une recharge de la nappe importante sur ce sous-BV et une connectivité hydrologique qui reste importante jusqu'à mi-juin. Le fait que la station G1 tarisse mi-juin, succédée par la station G2 début juillet indique la déconnexion hydrologique en amont de zones potentiellement très dénitrifiantes (les concentrations en $\text{NO}_3\text{-N}$ à G1 sont inférieures à $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ à G1 en début de période). Cette déconnexion progressive entraîne ainsi l'augmentation des concentrations en aval à la station G7 puisque les eaux souterraines court-circuitent ces zones « d'épuration ». En fin d'été, la baisse des $\text{NO}_3\text{-N}$ et l'augmentation du COD concorde avec la succession de 2 temps de pluie importants, les 29/07/13 et 07/08/13. Ainsi, on peut supposer que le rechargement de la nappe a provoqué une reconnexion hydrologique avec certaines zones dénitrifiantes dans le bassin en fin d'été. Bien que les stations G1 et G2 soient encore à sec à cette période, la reconnexion hydrologique peut être effective entre les stations G3 et G2. Afin de vérifier cette hypothèse, des mesures hydrologiques précises pendant l'été devraient être conduites afin de déterminer si ce sous bassin-versant est effectivement plus réactif à la pluie que les autres sous-BV.

3.4.2.2.2 Groupe 2

Ce groupe comprend 5 stations. Les concentrations en $\text{NO}_3\text{-N}$ diminuent et le COD augmente (précédées ou non de périodes de stabilisation).

La station AI Et est particulière car elle est influencée à la fois par les rejets de deux STEP (cf. section 2.4.2.2), et comprend une zone humide importante : deux étangs successifs (« Les étangs »). Le cours d'eau traverse cette zone humide toute l'année. Une analyse complémentaire montre l'effet de ces étangs sur les concentrations en $\text{NO}_3\text{-N}$ et en COD. Bien que faible avant la zone humide, la concentration en $\text{NO}_3\text{-N}$ est fortement abattue à son exutoire (de $2,1 \text{ mgNO}_3\text{-N.L}^{-1}$ en entrée à $0,1 \text{ mgNO}_3\text{-N.L}^{-1}$ en sortie le 17/02/12) tandis que la concentration en COD augmente de $6,1 \text{ mgC.L}^{-1}$ en entrée à $10,4 \text{ mgC.L}^{-1}$. L'impact de la zone humide sur l'allure des spectres est présenté dans la Figure 44. Le pouvoir épurateur

des zones humides, notamment pour la dénitrification est bien connu (Vidon et al., 2010), ces zones étant en même temps productrices de matières organiques (Kayranli et al., 2009). Ce qui explique les résultats observés et montrent l'intérêt de préserver ces milieux. Ainsi, l'évolution des concentrations en $\text{NO}_3\text{-N}$ et en COD sur la station AIEt pourrait être majoritairement expliquée par les mécanismes biologiques et écologiques de cette zone humide.

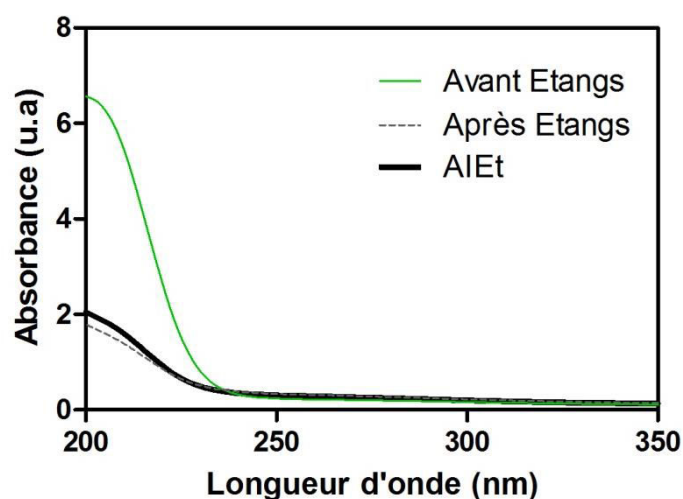


Figure 44 Effet de la zone humide sur la qualité de l'eau du sous-BV AIEt (expérimentation complémentaire le 17/09/12)

Les autres stations du groupe 2 (AF2, AF4 et AF5), dont les tendances sont similaires pendant l'été possèdent également des zones à temps de résidence plus long le long de leur cours d'eau, d'après les données cartographiques IGN. Si on se réfère aux travaux de [Durand et al. \(2000\)](#), les petites zones humides ripariennes dans les massifs anciens faiblement vallonnés de la zone tempérée pourraient représenter jusqu'à 15 à 20 % de la surface des bassins versants. Celles-ci pourraient donc être très importantes pour le contrôle des concentrations en $\text{NO}_3\text{-N}$ dans les bassins versants de faible taille. Cette hypothèse devrait cependant être vérifiée par des analyses complémentaires similaires à celle réalisées sur la station AIEt.

La station AF9 est fortement influencée par une retenue artificielle (Saint-Sébastien). On y observe des températures plus élevées à cette station en moyenne ($16,2^\circ\text{C}$ contre une gamme variant de $12,5$ à $14,7^\circ\text{C}$ pour le reste du Frémur). Celle-ci régule donc les flux d'eau au cours de l'été et lors des pluies. La stabilité des concentrations en temps sec et en temps de pluie pourrait s'expliquer cette régulation. L'absence de dénitrification s'explique probablement par l'artificialisation du site qui ne permet de mettre en place les conditions favorables à la dénitrification observée au niveau des stations AIEt, AF2, AF4 et AF5 malgré

une faible diminution des NO₃-N observée en fin d'été anticorrélée à l'augmentation faible du COD. Cette observation va dans le sens de la Directive Cadre sur l'Eau qui demande de rendre aux cours d'eau leur caractère naturel, plus favorable aux processus naturels, notamment de dénitrification.

Globalement, le groupe 2 rassemble donc des sous-BV présentant des potentiels de dénitrification importants pendant l'été.

3.4.2.2.3 Groupe 3 : stations fortement influencées par des rejets de STEP

Station I12

La station I12 est la dernière station avant l'exutoire du BV de l'Ic. Elle est située après la station d'épuration de Binic, qui était en travaux de réaménagement pendant l'été 2013. L'augmentation des concentrations en COD de mi-juin à mi-août et la diminution des NO₃-N est donc probablement liée aux rejets de la STEP. Cette hypothèse est confirmée par l'augmentation de la conductivité (max : 1456 $\mu\text{S.cm}^{-1}$) et la diminution de l'oxygène (min = 62,6 %) observées à cette station. Le détail sur le comportement de cette station pendant l'été est détaillé dans la section 4.

Station AF3

La station AF3 est également fortement influencée par une station d'épuration durant l'été, le lagunage d'Hénansal (c.f section 3.1.3). Le flux sortant est probablement constitué en partie d'eaux usées non traitées, ce qui explique les très faibles valeurs de taux de saturation en oxygène mesurées (min = 32,5 %) et de fortes valeurs en conductivité (max = 1002 $\mu\text{S.cm}^{-1}$). Le COD augmente également par temps de pluie, ce qui s'explique par des temps de séjour réduits diminuant fortement les rendements d'abattement de la pollution carbonée. La diminution des concentrations en NO₃-N pourrait être due soit à la dénitrification permise par le peu d'oxygène dans le cours d'eau et de fortes concentrations en COD, ou par la dilution des eaux de rivière principalement à partir de mi-juin par les eaux usées peu nitrifiées.

3.4.3 Impact des rejets de STEP

Dans la section 3.1.3, l'impact des STEP sur les transferts de nutriments a été estimé à partir de données théoriques. Pendant les campagnes de prélèvements de l'été 2013, des prélèvements ont été réalisés chaque semaine avant (station I10) et après la STEP de Binic (station I12) à l'exutoire du BV de l'Ic. Cette période est très particulière car la STEP de Binic

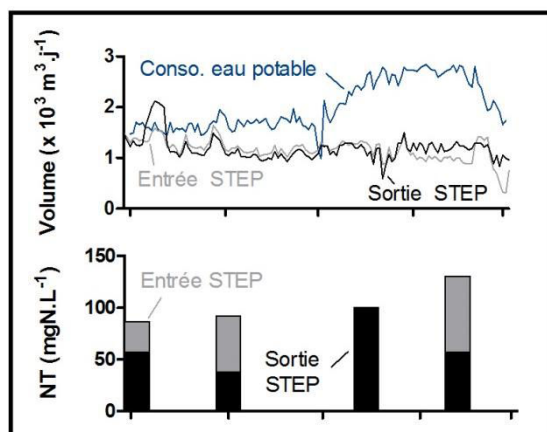
est alors en plein travaux afin de remplacer une installation jugée inefficace (12 000 EH, boues activées) par une nouvelle station (16 000 EH, procédé membranaire). La phase de test a été effectuée pendant l'été. L'évaluation de l'effet de la STEP de Binic sur les transferts en nutriments n'est donc pas à généraliser. Cependant, elle révèle les impacts que peuvent avoir une agglomération importante sur la qualité de l'eau en cas de dysfonctionnement et/ou rejet direct des eaux usées dans le cours d'eau. La Figure 45 est séparée en 2 parties : la première concerne les données « territoire » et la seconde les données expérimentales.

Pour estimer la période de forte affluence touristique, on utilise la consommation d'eau potable sur les communes côtières de Binic, Saint-Quay-Portrieux et Etables-sur-Mer pendant l'été 2013 (source : Véolia Eau). On observe une très nette augmentation de cette consommation du début du mois de juillet à la mi-août (la consommation est alors multipliée par 2), puis une baisse fin août. On devrait s'attendre à retrouver cette variation sur le débit en entrée et sortie de la STEP de Binic, or, comme on peut le voir sur la figure, aucune variation notable n'est observée durant cette même période.

Dans la section 3.1.3, l'estimation des rejets d'assainissement se base sur une concentration maximale de 67 mgN.L⁻¹. Les données mensuelles issues de l'auto-surveillance des stations (Source : Agence de l'Eau Loire Bretagne/Satese) correspondent à la tranche supérieure de l'estimation des rejets d'azote par Equivalent-Habitant (15gN), avec une moyenne de 100 mgN.L⁻¹ sur l'été 2013 (83 mgN.L⁻¹ sur l'année 2013). En Août, il n'y a aucun abattement par la station et les rejets de STEP correspondent donc à cette valeur théorique.

Globalement, les paramètres de la qualité de l'eau varient peu en temps sec avant la STEP (I10) : les coefficients de variations sont de 2,7 % (NO₃-N), 32,1 % (COD), 1,4 % (conductivité électrique), 3,3 % (% O₂) et 26,1 % (turbidité). A contrario, les coefficients de variation de tous les paramètres augmentent après la STEP (respectivement 7,1 %, 64,5 %, 18,8 %, 15,7 % et 41,8 %). Les concentrations en NO₃-N sont plus faibles après la STEP. Elles restent stables jusqu'à mi-juin environ et diminuent ensuite pendant le reste de l'été. On peut associer cette diminution à l'effet de dilution de la rivière par les eaux de STEP qui s'accroît à mesure que le débit de la rivière diminue. Cette hypothèse est corroborée par la diminution simultanée du taux de saturation en oxygène dans la rivière et l'augmentation de la conductivité électrique. Des résultats très similaires sont observés à la station AF3 sur les paramètres physico-chimiques, les concentrations en nutriments et les indices UV pendant l'été (cf. Annexe 9).

Données "territoire"



Données expérimentales

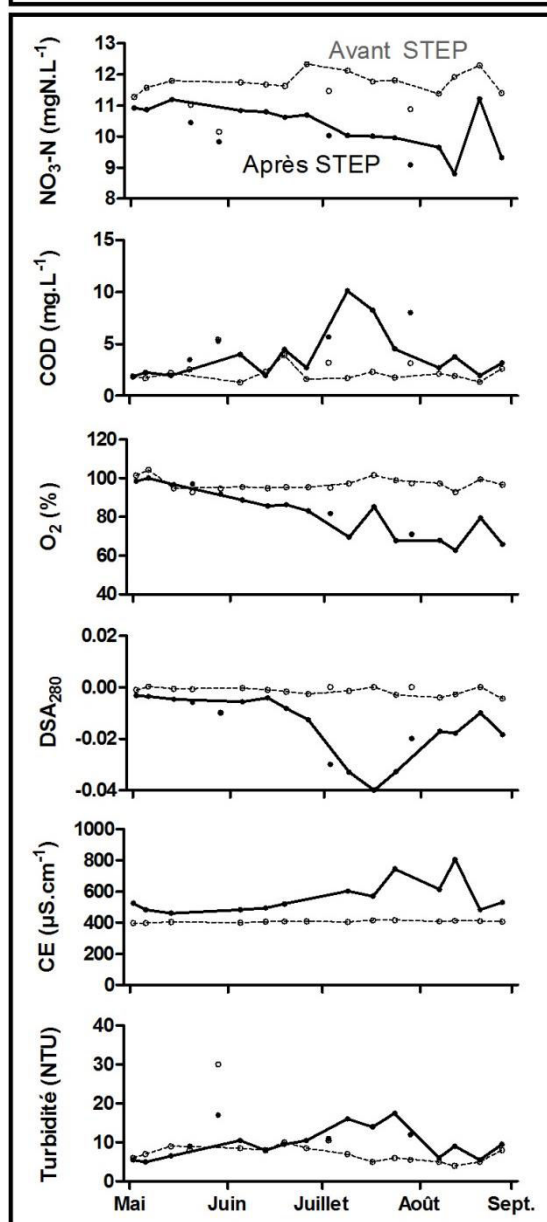
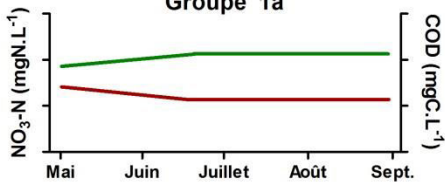
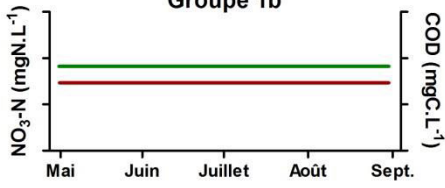
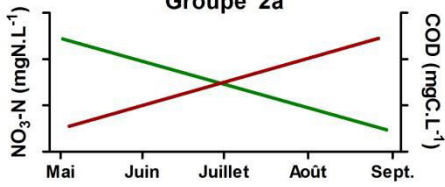
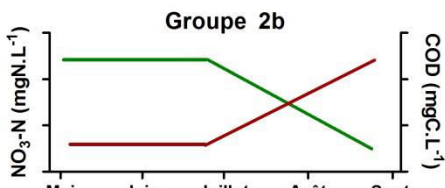
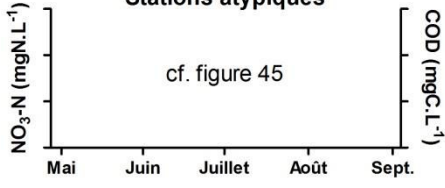


Figure 45 Impact de la STEP de Binic sur la qualité de l'eau pendant l'été 2013 (mai-août). CE : Conductivité électrique ; O_2 : Taux de saturation en oxygène ; Conso. : Consommation ; Avant STEP : Prélèvements réalisés à la station I10 ; Après STEP : Prélèvements réalisés à la station I12. Points reliés : prélèvements par temps sec ; Points non reliés : Prélèvements par temps de pluie

3.4.3.1.1 Typologie générale

La Figure 46 présente un profil-type schématique pour chaque groupe de station décrit précédemment.

Figure 46 Profils types d'évolution des concentrations en NO₃-N (vert) et COD (rouge), caractéristiques des groupes de cours d'eau et hypothèses

Groupe	Sous-groupe	Caractéristiques
Groupe 1 COD < 5 mg.L⁻¹ $\frac{NH_4-N}{NO_3-N} < 0,01$	Groupe 1a 	2 périodes - NO ₃ -N ↗ ; COD ↘ - Stabilisation des NO ₃ -N et du COD Forte pente moyenne du cours d'eau
	Groupe 1b 	1 période - NO ₃ -N et COD stables Faible pente moyenne du cours d'eau
Groupe 2 5 < COD < 10 mg.L⁻¹ $\frac{NH_4-N}{NO_3-N} < 0,01$	Groupe 2a 	1 période - NO ₃ -N ↘ ; COD ↗ Présence de sites potentiels de dénitrification (zones humides) et/ou de STEP (COD facilement assimilable)
	Groupe 2b 	2 périodes - NO ₃ -N et COD stables - NO ₃ -N ↘ ; COD ↗ Présence de sites potentiels de dénitrification (zones humides)
Groupe 3 COD > 10 mg.L⁻¹ $\frac{NH_4-N}{NO_3-N} \approx 1$	Stations atypiques cf. figure 45 	Ponctuel - NO ₃ -N ↘ ; COD ↗ Présence de STEP ayant un mauvais fonctionnement

3.4.4 Evolution spatiale pendant l'été 2013 (mai-août)

La Figure 47 présente l'évolution des concentrations en $\text{NO}_3\text{-N}$ et COD le long de l'Ic et du Frémur pendant l'été 2013 et les concentrations des affluents directs, dans l'ordre de confluence de l'amont à l'aval du bassin versant (de gauche à droite, cf. courbe hypsométrique section 3.1.1). Le trait pointillé indique l'interpolation des concentrations à partir des médianes des concentrations mesurées pendant l'été 2013. Les boîtes à moustache présente la variabilité de ces concentrations, déjà présentée dans la section précédente (section 3.4.2).

Le long de l'Ic, les concentrations médianes en $\text{NO}_3\text{-N}$ augmentent de manière quasiment linéaire jusqu'à I5 (+ 1,41 mg.L^{-1}), puis augmentent plus faiblement jusqu'à I6 (+0,48 mg.L^{-1}). Elles diminuent ensuite légèrement de I6 à I7b (- 0,17 mg.L^{-1}), puis assez fortement de I7b à I10 (- 0,98 mg.L^{-1}) et de I10 à I12 (- 1,24 mg.L^{-1}). Les concentrations médianes en COD évoluent dans le sens inverse des concentrations en $\text{NO}_3\text{-N}$, sauf entre I1 et I3, où le COD et $\text{NO}_3\text{-N}$ augmentent conjointement. Le long du Frémur, les concentrations en $\text{NO}_3\text{-N}$ diminuent fortement de F2 à F3 (- 3,1 mg.L^{-1}), puis plus faiblement de F3 à F6 (- 2,7 mg.L^{-1}). Elles restent stables de F6 à F8 (+ 0,02 mg.L^{-1}) puis augmentent de F8 à F9 (+ 1,7 mg.L^{-1}). Les concentrations en COD évoluent dans le sens inverse, sauf de F8 à F9 où le COD et $\text{NO}_3\text{-N}$ diminuent conjointement.

Il existe donc non seulement une forte relation entre les $\text{NO}_3\text{-N}$ et le COD dans le temps (cf. 3.4.2) mais également dans l'espace (le long du cours d'eau principal). Le fait qu'on puisse classer toutes les stations de l'Ic et du Frémur dans le groupe 1 montre que leur fonctionnement est similaire (cf. 3.4.2). Ainsi, on ne peut pas attribuer les différences de concentrations médianes entre stations à des processus de transformation le long du cours d'eau qui seraient différents. De plus, les tendances inverses observées entre l'Ic et le Frémur en amont des deux BV va à l'encontre de processus le long du cours d'eau liés à la topographie. Ces différences semblent être simplement liées à l'apport successif des affluents directs¹³ dans le cours d'eau.

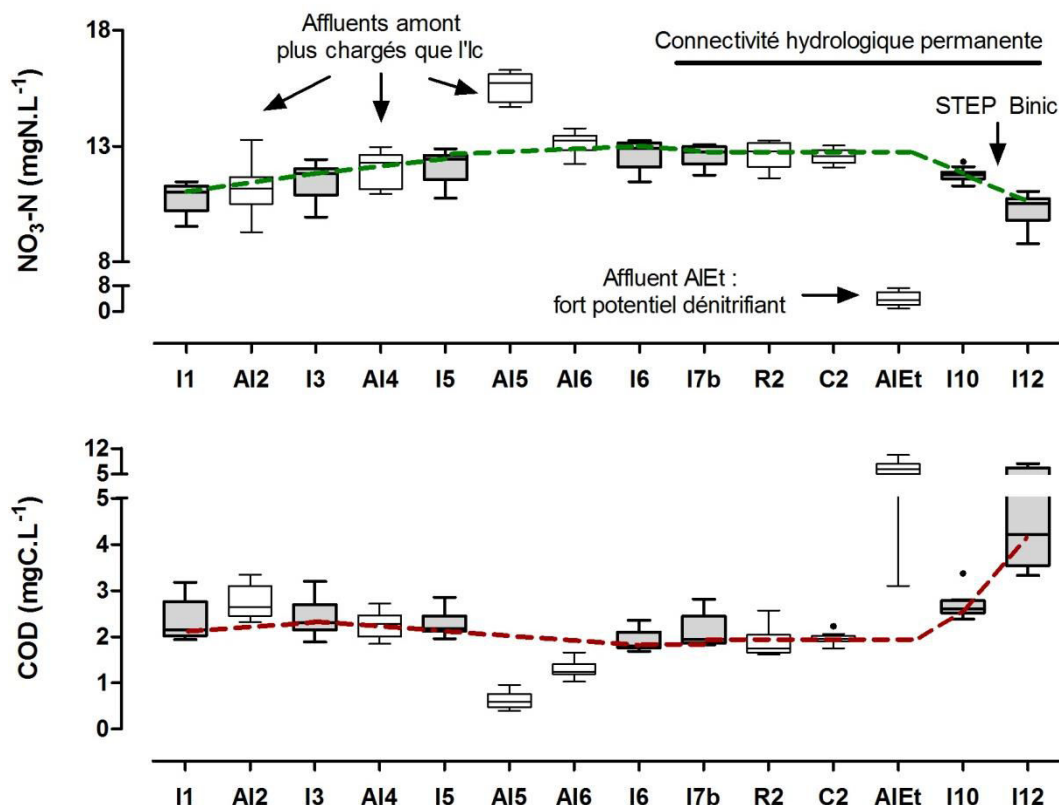
Etant donné les tendances inverses observées entre $\text{NO}_3\text{-N}$ et COD, on décrira ici seulement les évolutions en $\text{NO}_3\text{-N}$. En amont de l'Ic, 4 affluents (AI2, AI4, AI5 et AI6) appartiennent au groupe 1a et ont des médianes supérieures aux stations amont de l'Ic. En amont du Frémur,

¹³ Il est à noter ici que les affluents directs n'ont pas été échantillonnés en totalité. Certaines tendances faibles peuvent donc être expliquées par l'apport de ces affluents.

3 affluents (AF2, AF4, AF5) appartiennent au groupe 2 et ont des médianes inférieures aux stations amont du Frémur. La station AF3, bien qu'atypique puisqu'influencée par le lagunage d'Hénansal a un comportement similaire au groupe 2. Ainsi, les tendances inverses observées entre les deux BV sont expliquées par la présence de ces deux groupes de stations différents. En aval des 2 BV, les stations le long de l'Ic et du Frémur correspondent aux stations du groupe 1b (I10 sur l'Ic et F6, F8 et F9 sur le Frémur), dont les concentrations évoluent peu au cours de l'été du fait d'une connectivité hydrologique stable avec les horizons organiques du sol, que l'on appelle ici « connectivité hydrologique permanente ».

En aval de l'Ic, le Rodo et le Camet (stations R2 et C2) ont des concentrations très similaires à l'Ic, et ont donc peu d'influence sur la concentration à I10. A l'inverse, la station AIEt (groupe 2) a des concentrations très faibles et dilue donc les concentrations de l'Ic. Enfin, les concentrations en aval de la STEP de Binic diminuent. En aval du Frémur, la station AF6 fait partie du groupe 1a et l'exutoire du Guinguénoual (station G7) fait partie du groupe 3. Les concentrations de ces affluents sont très supérieures au Frémur, mais seule la station G7 a un effet notable sur les concentrations du Frémur. L'absence d'impact d'AF6 sur les concentrations du Frémur s'explique par un faible débit médian sur cette période par rapport à F8 (3 et 35 L.s⁻¹ respectivement).

Ic



Frémur

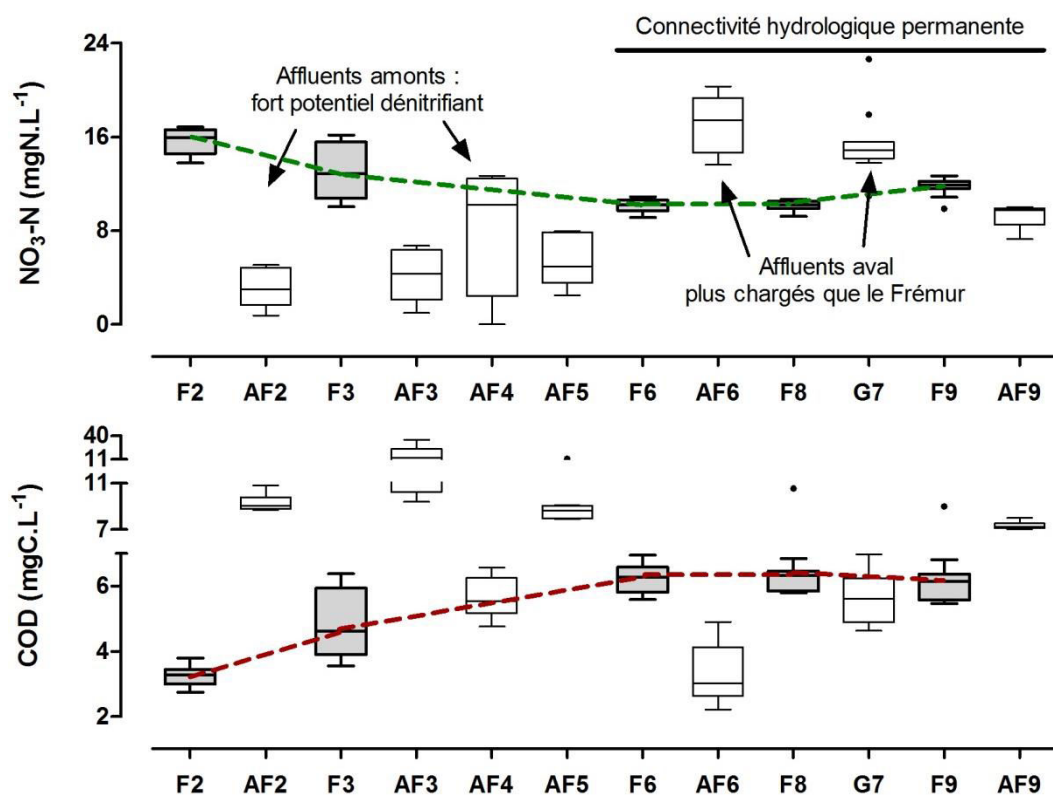


Figure 47 Evolution spatiale des concentrations en NO₃-N et en COD par temps sec sur l'Ic et le Frémur lors de l'été 2013 (mai-août) (Boxplots gris : Cours d'eau principal ; Boxplots blancs : Affluents d'ordre 1 ; ligne pointillée : interpolation des médianes de chaque station sur le cours d'eau principal)

3.4.5 Influence de la pluie pendant la période mai 2013 - mai 2014

3.4.5.1 Tendances des concentrations de toutes les formes de nutriments

La Figure 49 représente les variations de concentrations en nutriments sur toutes les stations de l'Ic et du Frémur, dans l'ordre de confluence de l'amont à l'aval du bassin versant. Les affluents sur lesquels on dénombre plusieurs stations (le Rodo et le Camet sur l'Ic et le Guinguénoual sur le Frémur) sont représentés indépendamment. Seul leur exutoire (respectivement R2, C2 et G7) est représenté sur le graphe du cours d'eau principal. La médiane des campagnes réalisées par temps sec est représentée par un point noir tandis qu'une boîte à moustaches (boxplot) représente la variabilité des concentrations en nutriments par temps de pluie. On peut ainsi comparer l'influence générale des temps de pluie sur chaque forme de nutriments, à chaque station, pendant la période mai 2013 – mai 2014. Les tableaux synthétisant les moyennes, écart-type, minimum et maximum par temps sec et temps de pluie sont présentés en Annexe 2 et Annexe 3.

Les médianes des concentrations en nutriments des stations AF2, AF5, G1 et G2 par temps sec ne sont pas représentées par manque de données. De plus, les concentrations en COT, NT et PT ne sont pas représentées. En effet, de fortes relations sont observées entre les concentrations en COD et COT ($r^2=0,98$), entre $\text{NO}_3\text{-N}$ et NT ($r^2=0,96$) et $\text{PO}_4\text{-P}$ et PT ($r^2=0,97$ de 0 à 8 mgP.L^{-1} et $r^2=0,81$ de 0 à 0,5 mgP.L^{-1}) pendant les campagnes de prélèvement par temps sec et par temps de pluie (Figure 48). Les formes dissoutes sont ainsi globalement dominantes, même par temps de pluie, sauf pour quelques points exceptionnels ou pour une campagne de prélèvement effectuée proche du pic de débit et non en décrue (comme c'est le cas pour les autres campagnes par temps de pluie). La contribution du $\text{PO}_4\text{-P}$ dans le PT est la plus variable des 3 nutriments, ce qui est probablement dû au fait que les concentrations en P dans les cours d'eau de zones majoritairement agricoles sont plus sensibles aux rejets ponctuels que les concentrations en N et C.

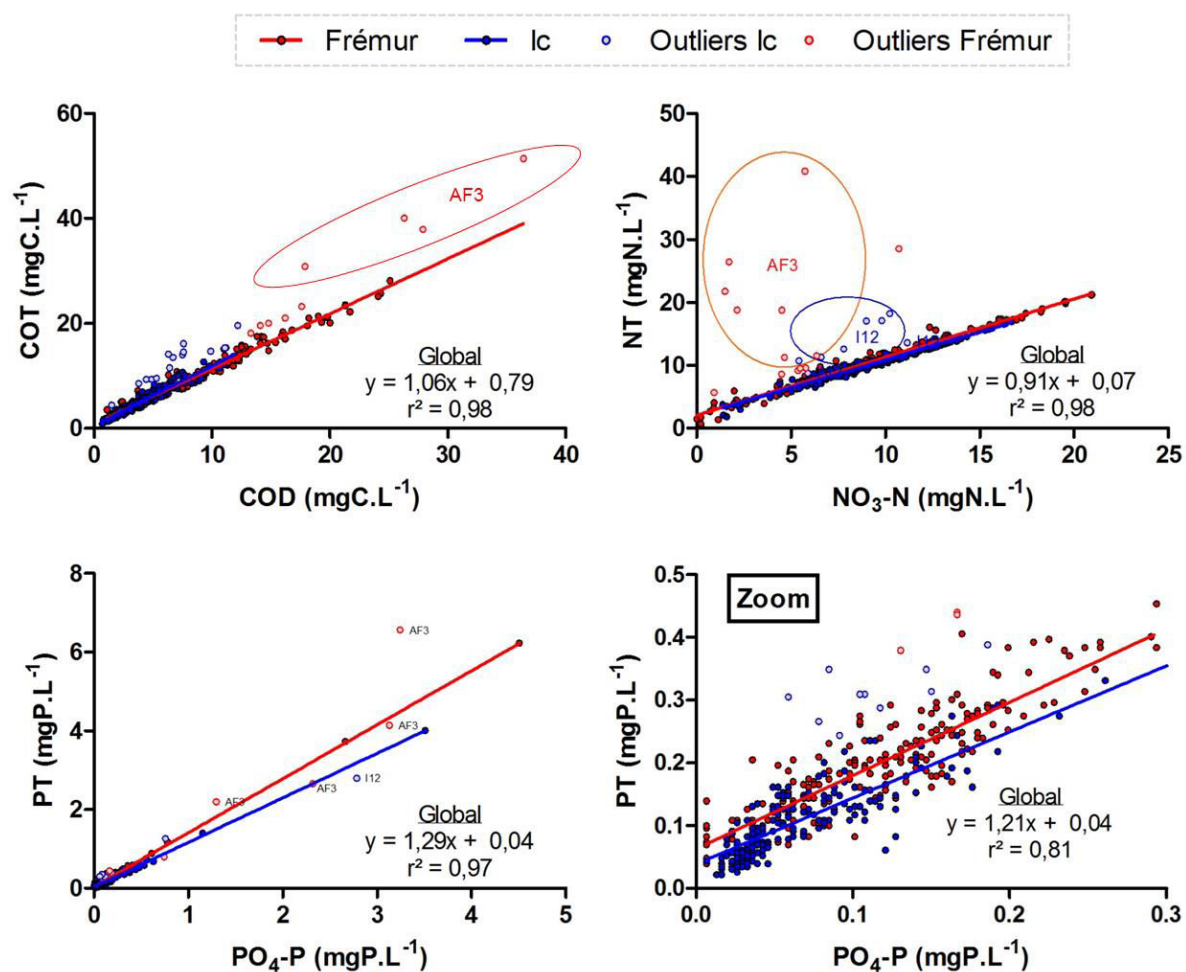


Figure 48 Relation entre le COD et le COT, NO₃-N et NT, et PO₄-P et PT pendant les campagnes de prélèvements par temps sec et par temps de pluie (Mai 2013-Mai 2014). Les outliers des relations sont identifiés lorsqu'il en existe plus de 3 pour la même station.

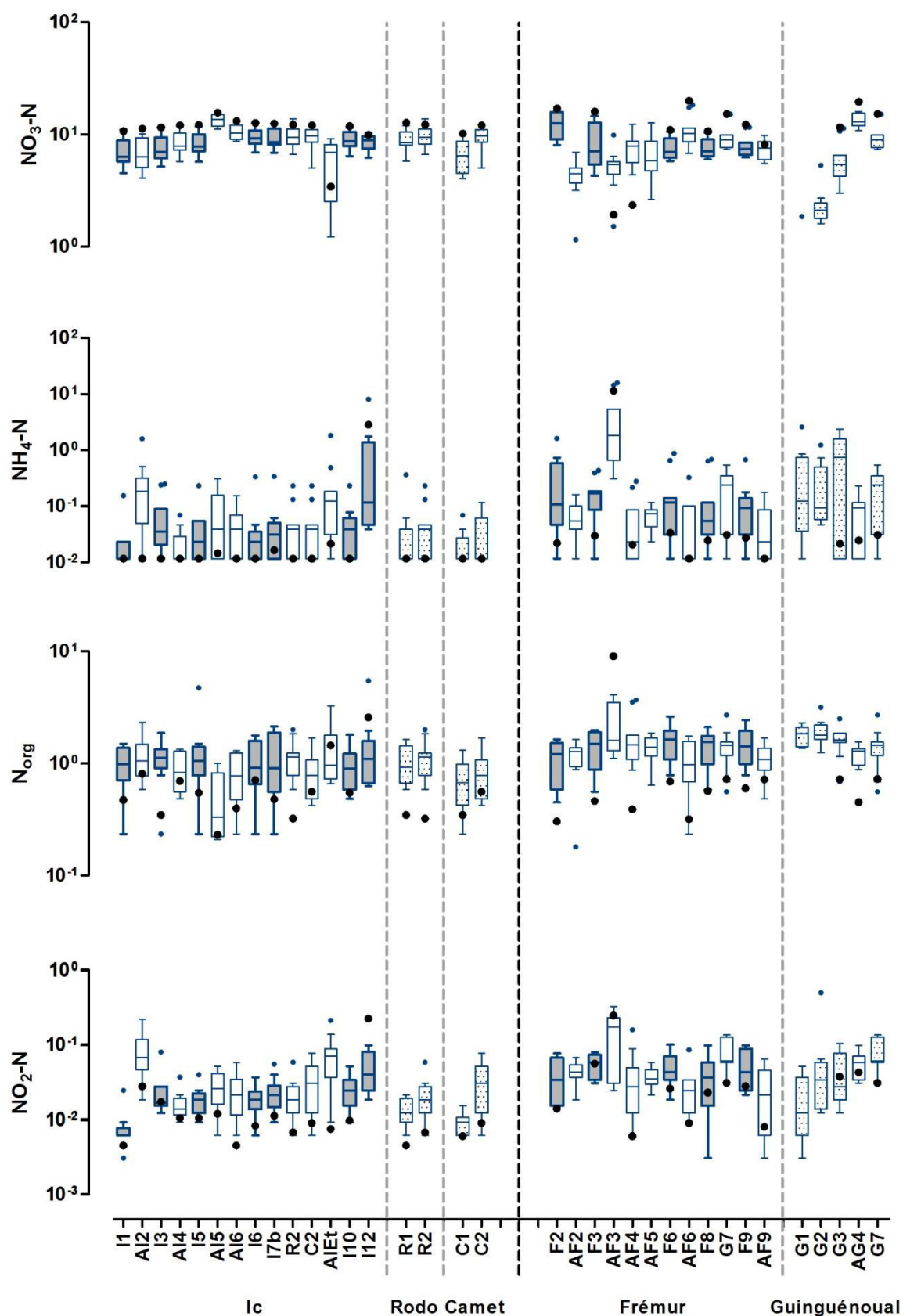


Figure 49 Box plot des concentrations en nutriments (mg.L^{-1} , échelle logarithmique) sur les stations de prélèvement de l'Ic et du Frémur par temps sec (point noir : médiane) et temps de pluie (boxplot gris : cours d'eau principal ; boxplot blanc : affluents ; boxplots blancs avec texture pointillée : stations sur les affluents de l'Ic et du Frémur)

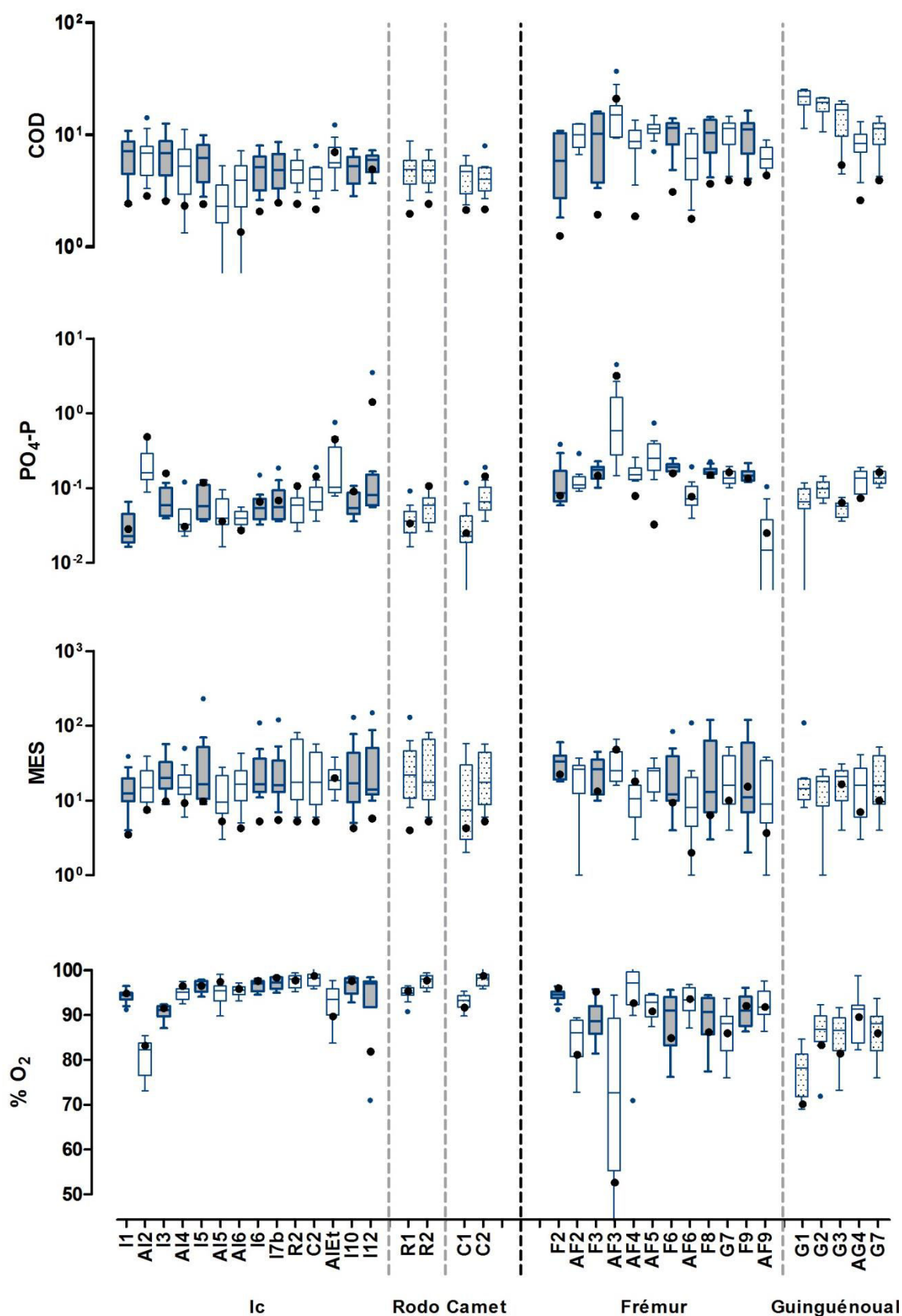


Figure 50 Box plot des concentrations en nutriments (mg.L^{-1} , échelle logarithmique sauf pour le taux de saturation en oxygène ($\%O_2$)) sur les stations de prélèvement de l'Ic et du Frémur par temps sec (point noir : médiane) et temps de pluie (boxplot gris : cours d'eau principal ; boxplot blanc : affluents ; boxplots blancs avec texture pointillée : stations sur les affluents de l'Ic et du Frémur)

3.4.5.1.1 Azote, Carbone, MES, pH, température, conductivité électrique

En règle générale, les concentrations en ammonium, azote organique, nitrite, COD, COT et MES ainsi que la turbidité augmentent par temps de pluie tandis que les concentrations en nitrate, azote total ainsi que la température, la conductivité électrique et le pH¹⁴ diminuent.

Sur l'Ic, la station I12 se démarque par de plus fortes concentrations en NO₂-N et en NH₄-N par temps sec que par temps de pluie. Notons qu'elle correspond à l'exutoire de l'Ic et est donc influencée par l'ensemble des stations rejetant dans l'Ic ou ses affluents (cf. section 3.1.3).

La station AIEt (influencée par 2 lagunages) présente des évolutions inverses de la tendance générale pour les paramètres N_{org}, les NO₃-N, le COD et COP.

Enfin, la station AF3 présente des évolutions inverses de la tendance générale pour les paramètres NH₄-N, N_{org}, NO₃-N, NO₂-N et COP.

Le Tableau 15 résume les différences de ces points « exceptionnels » par rapport aux tendances générales observées sur 25 stations sur 28 (les stations AF2, AF5, G1 et G2 ne sont pas prises en compte dans cette analyse par manque de données par temps sec).

Tableau 15 Points "exceptionnels" par rapport aux tendances générales observées sur les paramètres entre temps de pluie et temps sec (CE : Conductivité électrique)

	NH ₄ -N	N _{org}	NO ₃ -N	NO ₂ -N	COD	COP
En général	↗	↗	↘	↗	↗	↗
AIEt		↘	↘		↘	↘
I12	↗↗			↗↗		
AF3	↘	↘	↗	↘	↘	↘

Ces points correspondent tous les 3 à des points influencés par une STEP (cf. section 3.1.3 et Tableau 16). Des concentrations plus fortes en temps sec qu'en temps de pluie sur les paramètres évoqués montre que la contribution de ces STEP à la qualité du cours d'eau est significative par temps sec à faible débit, et moins importante par temps de pluie, lorsque le débit de la STEP devient négligeable par rapport au débit total de la rivière (dilution par les eaux pluviales et les eaux souterraines). Dans le cas de rejets important d'eaux usées par débordement ou bypass des STEP lors d'orage sur ces stations, les concentrations de N_{org}, NH₄-N, NO₂-N, COD et COP devraient augmenter fortement. Ces derniers semblent donc

¹⁴ cf. Annexe 2 et Annexe 3 pour les paramètres physico-chimiques

négligeables lors des temps de pluie échantillonnés. Cependant, une hypothèse est que ces débordements peuvent intervenir avant ou au moment du pic de crue et qu'ils ne sont donc pas évalués la méthode utilisée. L'influence des autres STEP du BV de l'Ic et du Frémur (9 STEP sur 12 STEP au total) semble négligeable par rapport à cette différence aux tendances générales.

3.4.5.1.2 Phosphore, Oxygène et potentiel d'oxydo-réduction

Les concentrations en PO₄-P et PP ainsi que le potentiel d'oxydo-réduction et le pourcentage de saturation en oxygène ne suivent pas de tendance générale et sont plutôt équilibrés entre les stations (diminution ou augmentation). Cette différenciation des stations pourrait être expliquée par une influence plus importante des rejets de STEP sur ces paramètres à ces stations. Sur l'Ic, presque toutes les stations sont directement ou indirectement influencées par des rejets de STEP. Sur le Frémur, les stations influencées par des STEP sont moins nombreuses. Le Tableau 16 reprend les caractéristiques des STEP et leur influence directe sur les stations de prélèvement, et indirecte lorsque un affluent drainant des rejets de STEP se jette dans le cours d'eau principal et influence donc les stations aval.

Tableau 16 Influence des STEP sur les stations aval. Inf. D. : Influence directe dans le cours d'eau de la station ; Inf. I. Influence en aval de l'affluent. * Il s'agit de la même station : avant Octobre 2013, Boues activées - Aération prolongée ,12000 EH ; à partir d'octobre 2013 : Boues activées (dont N, P) + membranes, 16000 EH. En couleur : points « exceptionnels »

BV	Type de STEP	EH	Inf. D.	Inf. I.
Ic	Lit Bactérien - Forte Charge	600	AI2	I3, I5, I6, I7b, I10, I12
	Filtres Plantés de Roseaux	350	C2	I10, I12
	Filtres Plantés de Roseaux	300	R2	I10, I12
	Lagunage naturel	450	AI6	I7b, I10, I12
	Filtres Plantés de Roseaux	200		I6, I7b, I10, I12
	Boues activées - Aération prolongée*	12000*	I12	
	Boues activées (dont N, P) + Membranes*	16000*	I12	
	Lagunage naturel	500	AIEt	I10, I12
	Lagunage naturel	800	AIEt	I10, I12
Frémur	Disques biologiques	250	AF2	F3, F6, F8, F8, F9
	Lit planté de macrophytes	265	F2	F3, F6, F8, F8, F9
	Lagunage naturel	350	AF3	F6, F8, F8, F9
	Lagunage naturel	800	G7	F9

Or sur l'Ic, la médiane des concentrations en PO₄-P augmente ou reste stable par temps de pluie à la station I1, AI4, AI5, AI6 et R1, et diminuent pour les stations AI2, I3, I5, I7b, AIEt, R2, C1, C2, I10 et I12. Les STEP ont donc à priori une forte influence sur les concentrations

en $\text{PO}_4\text{-P}$ par temps sec dans le cours de l'Ic à l'exutoire du BV. Sur le Frémur, les concentrations en $\text{PO}_4\text{-P}$ diminuent seulement à la station AF3, et augmentent pour toutes les autres stations (les stations AF2, AF5, G1 et G2 ne sont toutefois pas inclus dans l'analyse par manque de données par temps sec). Les STEP semblent donc avoir moins d'influence par rapport aux apports diffus, malgré de très fortes concentrations à la station AF3.

L'augmentation des concentrations en $\text{PO}_4\text{-P}$ par temps sec le long du Rodo et du Camet (augmentation de R1 à R2 et de C1 à C2) avec l'influence d'une STEP éliminant peu le phosphore, respectivement de 300 et 350 Equivalent Habitants, ainsi que l'augmentation de la concentration $\text{PO}_4\text{-P}$ entre I1 et I3 après l'apport des rejets d'une STEP de 600 EH équipé d'un lit bactérien forte charge (inefficace sur le phosphore) par l'affluent AI2 montrent également l'importance de considérer ces rejets en ce qui concerne les flux de phosphore.

3.4.5.1.3 Variabilité des concentrations

Globalement, la variabilité des concentrations en nutriments est similaire sur les affluents et sur les cours d'eau principaux par temps de pluie, sauf en ce qui concerne les $\text{NO}_2\text{-N}$ et le $\text{NH}_4\text{-N}$. Ces deux formes d'azote sont les formes de nutriments les plus instables dans le cours d'eau, et on pourrait supposer qu'elles sont rapidement transformées en nitrate lorsqu'elles rejoignent le cours d'eau principal (Gribsholt et al., 2006; Groffman, 2007). Cependant, par temps de pluie, l'apport en $\text{NH}_4\text{-N}$ ou en $\text{NO}_2\text{-N}$ des affluents fortement chargés est bien visible sur les concentrations en $\text{NH}_4\text{-N}$ ou en $\text{NO}_2\text{-N}$ des stations du cours d'eau principal en aval (ex : la moyenne des concentrations par temps de pluie sur l'Ic augmente de 0,03 à 0,07 $\text{mgNH}_4\text{-N.L}^{-1}$ et de 0,01 à 0,02 $\text{mgNO}_2\text{-N.L}^{-1}$ de I1 à I3 après l'apport par AI2, dont les concentrations moyennes sont de 0,32 $\text{mgNH}_4\text{-N.L}^{-1}$ et de 0,09 $\text{mgNO}_2\text{-N.L}^{-1}$). Cependant, ces formes d'azote sont la plupart du temps très négligeables par rapport à l'azote total.

3.4.5.1.4 Contribution des différentes formes de nutriments au total

Les nitrates constituent la forme d'azote majoritaire par temps sec et par temps de pluie. En moyenne, ils représentent respectivement $94 \pm 8 \%$ et $88 \pm 20 \%$ de l'azote par temps sec sur l'Ic et le Frémur, et $89 \pm 3 \%$ (Ic) et $78 \pm 15 \%$ (Frémur) par temps de pluie. L'azote organique représente $90 \pm 20 \%$ (Ic) et $87 \pm 22 \%$ (Frémur) des formes non nitriques par temps sec et $93 \pm 6 \%$ (Ic) et $87 \pm 12 \%$ par temps de pluie en moyenne. La contribution de l'azote organique à l'azote total est significative pour les stations du groupe 2, atteignant 37 % à la station AI2 par temps sec (qui est également influencée par deux STEP) et 19 % à

AF5. Les données sont indisponibles à G1 et G2 par temps sec, mais la contribution de l'azote organique à l'azote total par temps de pluie atteint 64 et 45 % respectivement pour ces deux stations. Cette observation montre que pour certains types de stations, qui incluent notamment des zones humides ou des rejets de STEP, le suivi seul des nitrates ne suffit pas pour évaluer les flux d'azote.

En moyenne, la contribution du $\text{PO}_4\text{-P}$ au Phosphore total est de 79 ± 11 % par temps sec sur l'Ic et 65 ± 29 % sur le Frémur. La variabilité est donc beaucoup plus importante entre les stations du Frémur, à l'instar des proportions d'azote organique sur l'azote total. Par exemple, la contribution du $\text{PO}_4\text{-P}$ au Phosphore total est de 26 % à AF5 et de 98 % à AF6 par temps sec. Par temps de pluie, la contribution $\text{PO}_4\text{-P}$ au Phosphore total diminue et la variabilité augmente à 49 ± 18 % sur l'Ic. Sur le Frémur, les proportions sont comparables avec une contribution par temps sec de 58 ± 27 % du P total. Cependant, les proportions pour chaque station varient fortement. Par exemple, la contribution du $\text{PO}_4\text{-P}$ au Phosphore total est de 42 % par temps sec et de seulement 16 % par temps de pluie à la station AF9.

Il est à noter que les observations réalisées par temps de pluie correspondent à la phase de décrue des rivières, or les proportions entre nutriments varient fortement pendant les crues. Cet aspect sera abordé dans la section 4.

3.4.5.2 Pluies d'été versus reste de l'année

Comme le montre la Figure 51, les concentrations en $\text{NO}_3\text{-N}$ et COD suivent globalement les mêmes évolutions par temps de pluie sur les stations de l'Ic et du Frémur que ce soit en été ou le reste de l'année (dilution des $\text{NO}_3\text{-N}$, augmentation du COD). Cependant, les pluies de l'été semblent avoir moins d'impact sur les concentrations. Ceci peut être expliqué par le fait que ces pluies tombent sur des sols plus secs que pendant le reste de l'année, et qu'elles ont donc plutôt tendance à s'infiltrer plutôt qu'à contribuer rapidement au débit de la rivière.

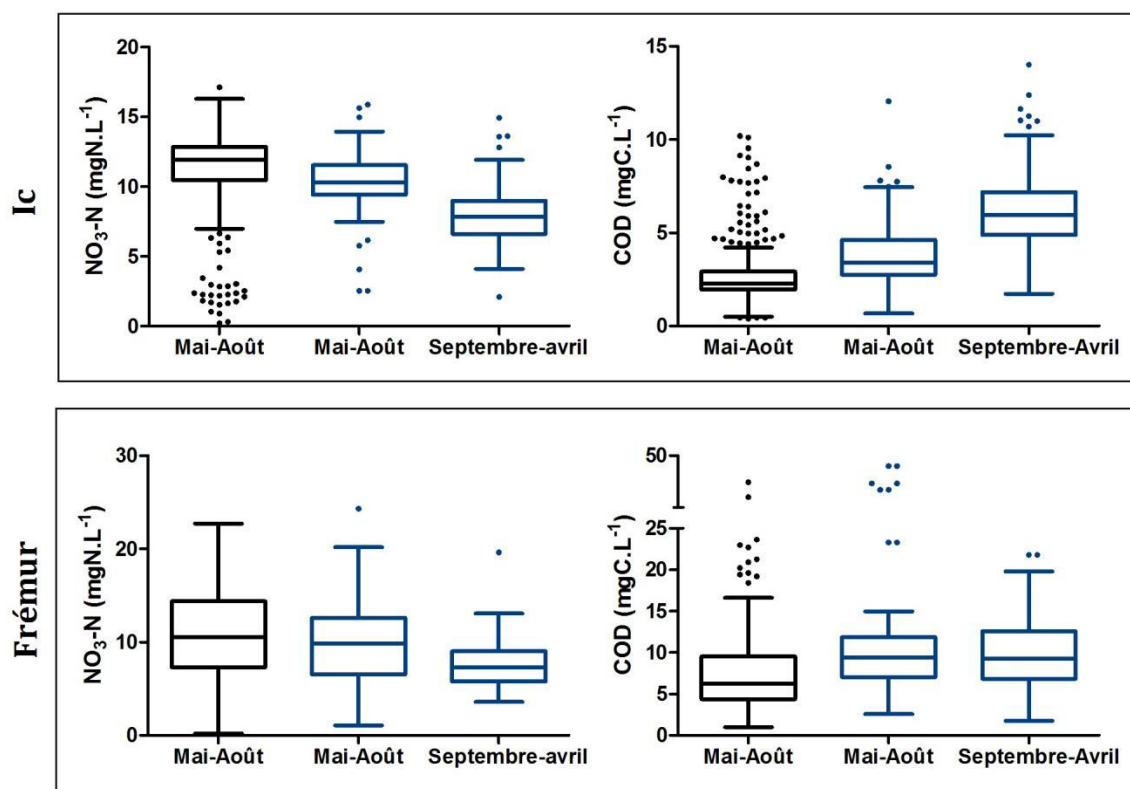
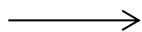


Figure 51 Comparaison des concentrations en nitrates et carbone organique dissous en temps sec et en temps de pluie sur l'Ic et le Frémur sur la période 2013-2014

3.4.5.3 Aspect des dérivées secondes des spectres

La Figure 52 et la Figure 53 représentent respectivement les cours d'eau de l'Ic et du Frémur et leurs affluents. A chaque station, les dérivées secondes des spectres de toutes les campagnes sont séparées en 2 catégories : en noir les prélèvements réalisés par temps sec et en bleu par temps de pluie. La grande majorité des stations révèlent une dérivée seconde de spectre très stable dans le temps, qui correspond donc à la signature du débit de base. A contrario, la variabilité est importante entre les temps de pluie, et les absorbances dérivées sont globalement toujours inférieures pour l'indice DSA_{280} ¹⁵ et supérieures pour les indices DSA_{300} et DSA_{330} . L'indice DSA_{270} est seulement visible sur quelques stations et tend à augmenter par temps de pluie. On n'observe pas de différence notable entre les comportements de l'Ic et du Frémur.

¹⁵ cf. section 3.3.2 pour les indices UV



Cette page a été laissée blanche par souci de lisibilité

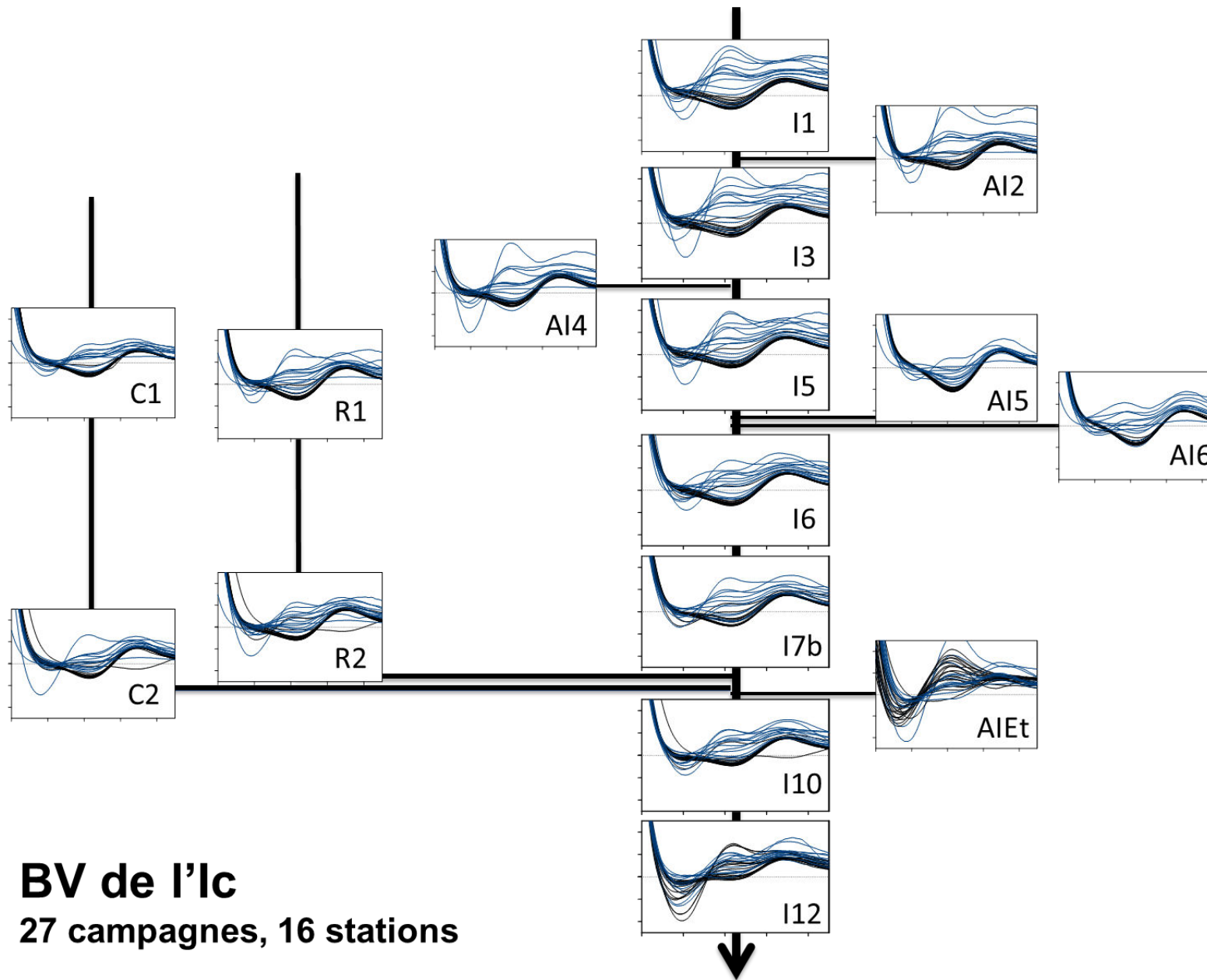


Figure 52 Dérivée seconde des spectres de toutes les campagnes de prélèvement sur le BV de l'Ic
(noir : temps sec ; bleu : temps de pluie. Abscisse : Longueur d'onde [260 à 350 nm] ; Ordonnée : Dérivée Seconde de l'Absorbance (DSA) [-0,05 à 0,05 s.u.])

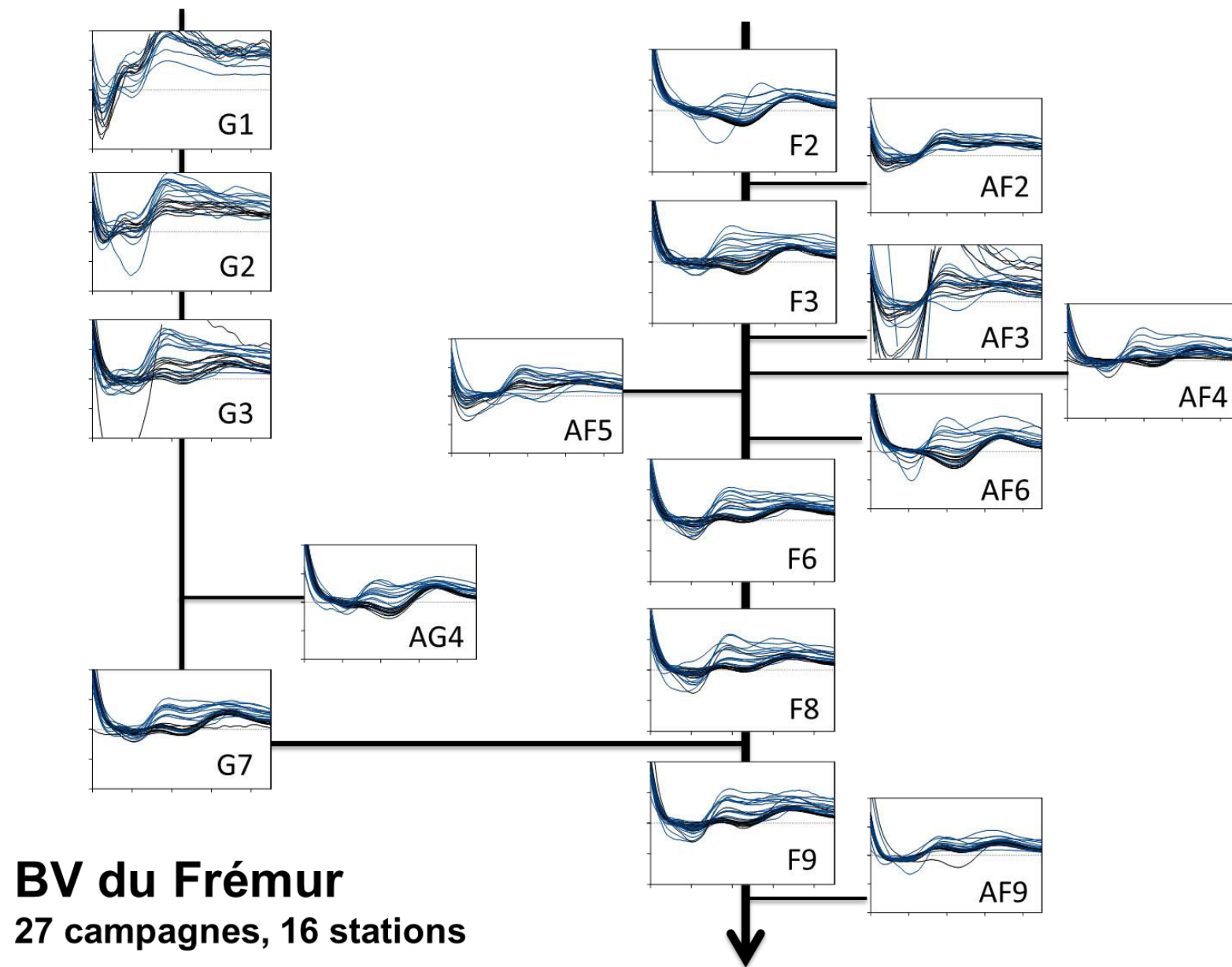


Figure 53 Dérivée seconde des spectres de toutes les campagnes de prélèvement sur le BV du Frémur
(Noir : temps sec ; Bleu : temps de pluie. Abscisse : Longueur d'onde [260 à 350 nm] ; Ordonnée : Dérivée Seconde de l'Absorbance (DSA) [-0,05 à 0,05 s.u.])

Cette représentation permet de repérer aisément les points exceptionnels dans le bassin versant et les évolutions le long de la rivière. On remarque l'aspect exceptionnel des spectres du Guinguénoual (stations G1, G2, G3 et G7), qui tend cependant à devenir similaire aux autres affluents direct du Frémur d'amont en aval (station G7). On peut rapprocher cet aspect exceptionnel de l'hypothèse émise dans la section précédente d'une zone amont de ce sous-BV ayant un fort potentiel dénitrifiant, avec de très fortes valeurs en COD et faible valeurs en $\text{NO}_3\text{-N}$ dès le début de l'été. L'indice UV autour de 270 nm est très bien marqué sur G1 et G2, puis s'atténue pour quasiment ne plus être visible sur G7. Les stations dont cet indice est également développé, même légèrement correspondent globalement aux stations du groupe 2 (cf. section 3.4.2), qui ont un fort potentiel dénitrifiant. La Figure 54 montre effectivement une différence significative de valeur de l'indice DSA_{270} entre les deux groupes ($p < 0,0001$). Ainsi, on peut supposer que cet indice indique la présence de carbone assimilable par les microorganismes dénitrifiants présents dans ces sous-BV. Cette hypothèse pourrait être vérifiée par des expériences complémentaires visant à caractériser précisément les différences entre les différentes sources de carbone sur ces deux groupes de stations.

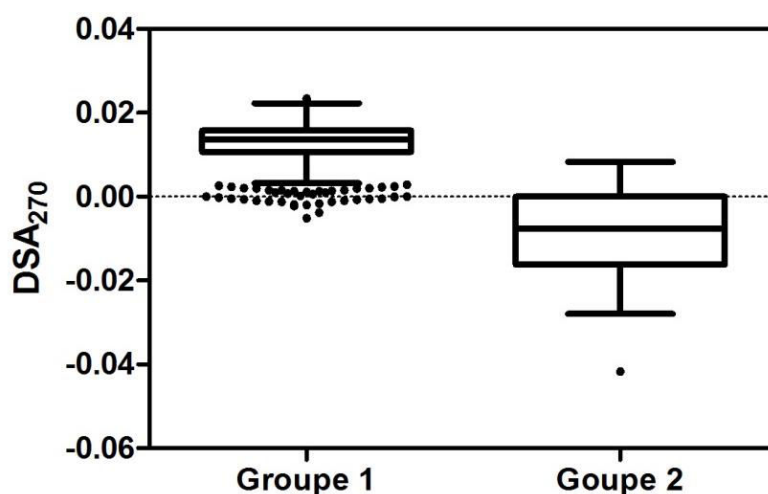


Figure 54 Comparaison des valeurs de l'indice DSA_{270} entre le groupe 1 et le groupe 2 par temps sec pendant l'été 2013 (mai à août)

Sur la station AF9, les dérivées seconde en temps de pluie se superposent quasiment toujours avec la ligne de base (temps sec), confirmant le peu de réaction de ce sous-BV à la pluie. L'indice DSA_{270} est également peu marqué à cette station par rapport aux autres stations du groupe 2, confirmant son faible potentiel dénitrifiant.

Sur les stations AIÉt, I12 et AF3, l'indice DSA_{300} (estimateur de la concentration en COD) est souvent supérieur par temps sec que par temps de pluie. Aucune ligne de base ne peut-être

extraite de ces données, contrairement aux autres stations. Ceci semble indiquer qu'une source de carbone supplémentaire au réservoir souterrain contribue significativement à la concentration en COD dans les rivières correspondantes. De plus, l'indice DSA_{280} est plus marqué que sur les autres stations, ce qui pourrait indiquer le caractère assimilable d'une autre source de carbone issu des STEP sur ces stations. Les indices DSA_{280} et DSA_{270} étant très proches, on compare cette fois les valeurs de l'indice DSA_{280} sur le groupe 1, le groupe 2 et les stations AIET, AF3 et I12 pendant l'été 2013 par temps sec. La Figure 55 montre effectivement une différence significative entre ces stations et les groupe 1 et 2 ($p < 0,0001$), définis comme « points exceptionnels » dans la section 3.4.5.1.1. La médiane des valeurs du groupe 2 est toutefois significativement différente du groupe 1 ($p = 0,0116$). L'indice DSA_{270} pourrait donc indiquer le taux de carbone assimilable.

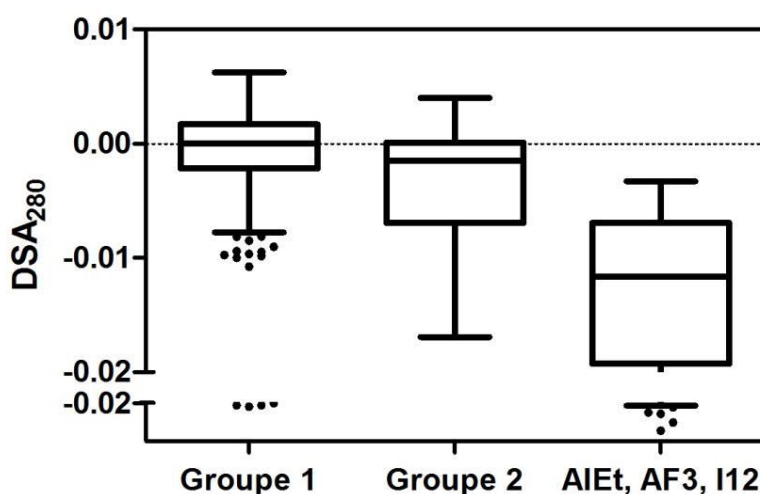


Figure 55 Comparaison des valeurs de l'indice DSA_{280} entre le groupe 1, le groupe 2 et les stations AIET, AF3 et I12 par temps sec pendant l'été 2013 (mai à août)

3.4.6 Relations générales entre les paramètres

Dans cette section, on explore les relations générales entre les différents paramètres de la qualité de l'eau. Cette approche permet d'une part de dégager les relations fortes qui existent au sein des BV, et d'autre part, de caractériser les stations d'une manière différente en supprimant la composante quantitative de l'information sur les stations.

Sur la Figure 56, on compare les matrices de corrélations des deux bassins versants par temps sec et par temps de pluie. Il existe peu de différences entre les matrices par temps sec et temps de pluie. Globalement, les relations entre les paramètres physico-chimiques et les concentrations en NO_3-N et COD sont faibles. Cependant, la relation Carbone/Nitrate déjà observée dans la section 3.4.2 est très forte ($r^2 > 0,75$; $p < 0,0001$) par temps sec et par temps de pluie sur les deux BV. Les autres relations, bien que significatives, ont des

coefficients de corrélation faible. Le taux de saturation en oxygène est toujours corrélé positivement avec la présence de $\text{NO}_3\text{-N}$ et anti-corrélé avec la présence de COD, ce qui confirme les liens entre la relation Carbone/nitrate avec des réactions biologiques dans les cours d'eau ou à proximité du cours d'eau.

La turbidité est également toujours corrélée négativement avec $\text{NO}_3\text{-N}$ et positivement avec le COD, ce qui pourrait indiquer par temps sec qu'une quantité plus importante de carbone disponible implique une turbidité plus importante. Enfin, par temps sec, la conductivité et le pH sont corrélés avec la turbidité positivement sur l'Ic mais négativement sur le Frémur. Une étude plus approfondie de la relation entre ces paramètres (Turbidité, conductivité et indices UV) pourrait permettre d'identifier la part assimilable du carbone disponible.

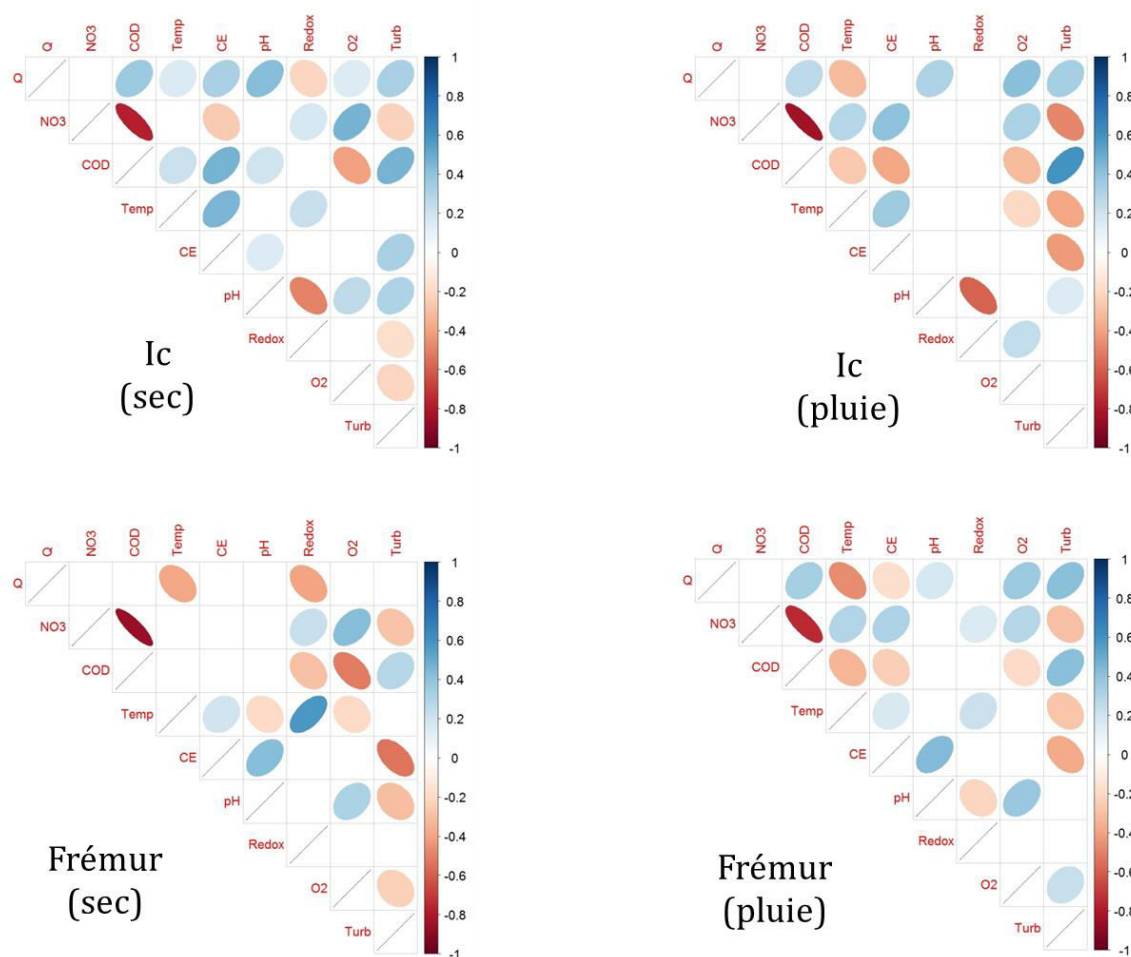


Figure 56 Matrices de corrélation globales sur l'Ic et le Frémur par temps sec et par temps de pluie (seules les corrélations dont $p < 0,01$ sont affichées. La légende des coefficients de corrélation est affichée à droite : bleu pour une corrélation positive, rouge pour une corrélation négative. Plus le symbole de corrélation est large, moins il est significatif. Un symbole en forme de droite indique une très forte corrélation extrêmement significative)

3.5 Conclusion

L'étude de l'évolution temporelle des concentrations en $\text{NO}_3\text{-N}$ et COD au pas de temps d'1 semaine sur 32 stations (16 sur l'Ic et 16 sur le Frémur) pendant l'été 2013 (mai à août) permet de proposer une typologie des cours d'eau synthétisée sur la Figure 46. Les stations sont classées en 3 groupes.

Le groupe 1 présente généralement une hausse des concentrations en $\text{NO}_3\text{-N}$ et une baisse des concentrations en COD de mai à juin et une stabilisation des concentrations en juillet et août. Ce comportement est interprété comme le résultat d'une déconnexion hydrologique progressive des cours d'eau avec les horizons de sols riches en carbone organique qui entraîne une baisse des concentrations en COD dans la rivière. Le COD étant moins disponible, le potentiel de dénitrification décroît et les concentrations en $\text{NO}_3\text{-N}$ augmentent. Le groupe 2 présente généralement des concentrations en $\text{NO}_3\text{-N}$ qui baissent fortement et en COD qui augmentent fortement. Ce comportement est notamment interprété comme le résultat d'un fort potentiel dénitrifiant de ces BV grâce à des « hots spots » de dénitrification (cf. section 1.2.1.3.2.3). Le groupe 3 est constitué de 2 stations fortement influencées par les rejets de STEP pendant l'été. A ces stations, les concentrations en $\text{NO}_3\text{-N}$ diminuent pendant l'été et le COD augmente, probablement grâce à un apport de carbone facilement assimilable et à la faible teneur en nitrates des rejets

Malgré leurs différences de comportement, toutes les stations, y compris les stations fortement influencées par un rejet ponctuel présentent une très bonne corrélation inverse entre les concentrations en $\text{NO}_3\text{-N}$ et en COD. Ces résultats indiquent que ces deux paramètres sont étroitement liés et que les concentrations en $\text{NO}_3\text{-N}$ pendant l'été sont majoritairement contrôlées par la disponibilité en COD.

Ainsi, les actions permettant la restauration/réhabilitation de zones ayant un fort potentiel de dénitrification, notamment en aval du bassin versant, pourraient avoir un impact significatif sur les concentrations en $\text{NO}_3\text{-N}$ pendant la période estivale. L'identification de la part de carbone assimilable par les microorganismes dénitrifiants à l'aide de l'indice AD_{270} pourrait aider à améliorer la reconnaissance de ces zones dans le bassin versant.

A l'échelle du bassin versant, les concentrations en $\text{NO}_3\text{-N}$ par temps sec sont contrôlées par les apports successifs des affluents aux concentrations initiales du cours d'eau principal (source de l'Ic et du Frémur). L'évolution temporelle est moins importante que l'évolution spatiale comme on peut le voir sur la Figure 47. Ainsi, c'est la typologie des stations qui

détermine principalement les concentrations en $\text{NO}_3\text{-N}$ dans les rivières pendant l'été. La restauration des zones humides potentiellement dénitrifiantes dans les sous-BV, dont l'efficacité est souvent questionnée¹⁶ pourrait donc être déterminante dans le cadre des actions de remédiation. A l'échelle de temps interannuelle, il faut cependant rappeler que cette restauration doit s'accompagner d'actions permettant de limiter au maximum le lessivage des nitrates dans les eaux souterraines.

Par temps de pluie, les concentrations de toutes les formes d'azote (sauf les $\text{NO}_3\text{-N}$) et de carbone ainsi que les MES et la turbidité augmentent, tandis que le pH, la température et la conductivité électrique et les concentrations en $\text{NO}_3\text{-N}$ diminuent. Les concentrations en $\text{PO}_4\text{-P}$, PP, le taux de saturation en oxygène et le potentiel d'oxydo-réduction augmentent ou diminuent en fonction de la présence ou non d'une source ponctuelle dans le sous-BV. En effet, les STEP ont une influence limitée sur l'export d'azote par rapport aux sources diffuses, sauf en cas de dysfonctionnement important ou de bypass (ex : STEP d'Henansal et ancienne STEP de Binic), mais ont une influence importante en ce qui concerne le phosphore. Ainsi, sur les sous-BV soumis à des rejets de STEP, les concentrations en P sont importantes en temps sec mais diluées par temps de pluie, tandis qu'on observe l'inverse dans les sous-BV exclusivement agricoles.

La contribution des formes dissoutes et particulières reste relativement constante par temps sec et par temps de pluie (en décrue). Les formes dissoutes de N, C et P sont largement majoritaires, et on observe une très bonne corrélation entre les $\text{NO}_3\text{-N}$ et le NT ($r^2 = 0,98$) et le COD et le COT ($r^2 = 0,98$). Ces relations sont observées pour toutes les stations à l'exception des stations très influencées par des rejets ponctuels. On observe une corrélation un peu moins forte entre $\text{PO}_4\text{-P}$ et PT ($r^2 = 0,97$ et $r^2 = 0,81$ pour $\text{PT} < 0,5 \text{ mg.L}^{-1}$) dans les mêmes conditions, ce qui indique probablement l'influence des rejets de STEP, qui modifient la contribution des formes dissoutes et particulières par rapport aux sources diffuses.

Enfin, on observe sur les deux bassins versants une très forte corrélation entre le COD et les $\text{NO}_3\text{-N}$ quel que soit les stations, par temps sec et par temps de pluie. Ces deux paramètres sont également corrélés avec le taux de saturation en oxygène du cours d'eau, ce qui confirme que cette relation est due en partie à des transformations biologiques dans le cours d'eau ou à proximité du cours d'eau.

¹⁶ « L'intérêt de la mise en place de diverses structures écologiques serait à mieux cerner » (Chevassus-au-Louis et al., 2012)

Les transferts rapides : une
contribution importante ?

4 Les transferts rapides : une contribution importante ?

D'après les résultats de la partie 3, les concentrations de toutes les formes d'azote, de carbone et de phosphore augmentent par temps de pluie, sauf les nitrates, dans les stations non influencées par des sources ponctuelles. Les « transferts rapides » incluent tous les types de rejets ponctuels continus ou discontinus, ainsi que les transferts diffus par ruissellement de surface et de subsurface lors des événements pluvieux. Ces transferts se font à une échelle de temps très courte (de la minute à quelques jours) et dans le cadre du changement climatique il semble crucial de mieux comprendre leur dynamique et leur importance dans l'année. Pour étudier ces transferts à une échelle de temps courte, 3 stations ont été sélectionnées sur le Frémur pour des prélèvements en crue. Les stations AF6 et AG4, à l'exutoire de sous bassin-versant de 3,21 km² et 4,87 km² respectivement (voir section 2.3.2) ont été choisies pour leur fort potentiel de transferts rapides d'origine agricole (taux de drainage artificiel important) et leur absence de structure d'assainissement collectif. La station F9 correspond à l'exutoire du bassin versant du Frémur et inclut donc la diversité des comportements des stations décrits dans la partie 3.

4.1 Typologie des événements de crue

Huit crues ont été échantillonnées entre Février et Juin 2014 à l'aide des préleveurs automatiques installés sur les stations AF6, AG4 et F9 (Figure 57). Ces crues représentent les principaux événements pluvieux de la période étudiée, espacés de 10 à 20 jours en général : 12/02, 28/02, 21/03, 03/04, 21/04, 01/05 et 04/06. Le 12/02 est pris comme référence de crue avant la période de fertilisation, puisque le calendrier réglementaire en 2014 interdisait les épandages sur toutes les cultures avant le 15 février ([Arrêté du 23 octobre 2013](#)). Aucune très forte pluie n'a été observée pendant la période d'expérimentation (les précipitations ne dépassent pas 15 mm en 24h). Les deux plus fortes périodes de fertilisation totale sur les parcelles se situent avant la crue du 21/03 et avant les crues successives du 21/04 et 23/04.

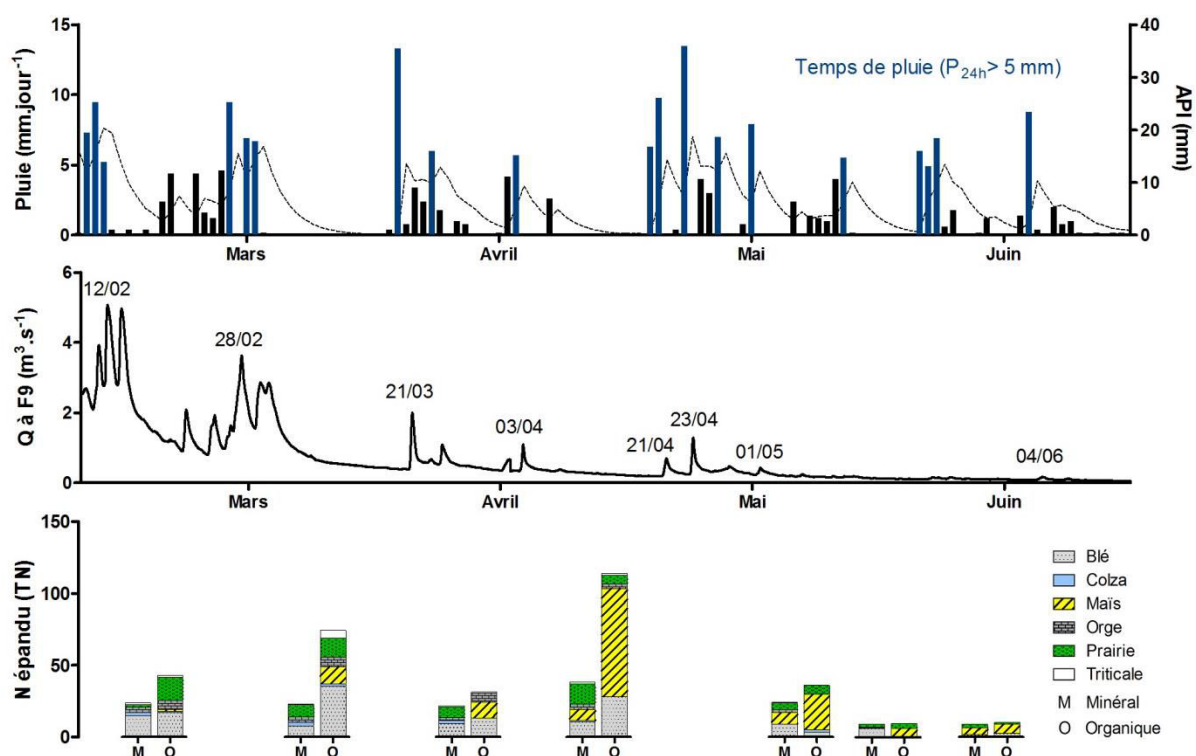


Figure 57 Crues échantillonnées pendant la période de fertilisation printanière 2014 (Février-Juin) identifiées par une date ; pluviométrie et indice de précipitations antécédentes (API) journaliers, débit (Q) à la station hydrologique F9 et quantité d'azote épandu (M : minéral ; O : organique) sur chaque type de culture

Divers indices ont été calculés à partir des données météorologiques et des données expérimentales. Les données météorologiques obtenues à partir de la seule station météorologique sur le BV (cf. section 2.2.3.2) sont communes à toutes les stations (AF6, AG4 et F9). Elles comprennent le cumul de pluie précipitée, la durée de la pluie, l'intensité maximale de la pluie et l'indice de précipitations antérieures (API, cf. section 2.4.2.1). Les données hydrologiques sont issues des expérimentations sur la période Février-Juin 2014. Elles comprennent « le débit spécifique de base », défini ici comme le débit minimum avant l'évènement de crue (divisé par la surface du sous-BV), le débit spécifique maximum de crue (ou débit spécifique de pointe), le volume spécifique de crue (calculé à partir d'une contribution de 5 % d'eau nouvelle dans le débit et jusqu'au retour de la contribution à 5 % lors de la décrue¹⁷), la contribution totale de l'eau nouvelle lors de la crue (idem), la durée de la contribution de l'eau nouvelle au débit (idem) et enfin la contribution maximale de l'eau nouvelle à la crue. Certaines valeurs n'ont pu être calculées à cause de problèmes matériel ou de l'impossibilité d'extrapoler les valeurs manquantes (c'est le cas notamment

¹⁷ Ces deux limites sont choisies afin de pouvoir comparer toutes les crues, y compris les crues successives, liées à des pluies très proches. Par exemple, pour deux crues successives, l'eau nouvelle de la première crue contribue encore très souvent au débit total de la rivière lors de la phase de montée du débit de la seconde crue.

pour F9). Ces variables caractérisant ainsi à la fois la pluviométrie et la réaction hydrologique de chaque sous-BV sont présentées dans le Tableau 17.

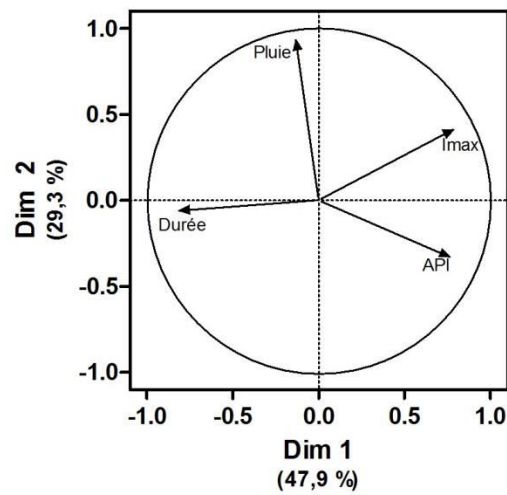
Le comportement hydrologique en temps sec est très similaire pour les 3 stations. En effet, les corrélations entre les débits de base des 3 stations sont très fortes ($r^2 > 0,99$). Cependant, le débit spécifique de base à F9 est très supérieur à AF6 et AG4 avant les deux premiers événements pluvieux échantillonnés (12/02 et 28/02). De plus, le débit spécifique à F9 est généralement supérieur à celui d'AG4 et d'AF6, sauf avant l'évènement du 21/04. On peut interpréter ces différences par la présence de nombreux drains agricoles artificiels dans les sous-BV AF6 et AG4. Les drains favorisent les écoulements rapides et donc limitent la recharge des réservoirs souterrains lors des événements pluvieux. Ainsi, il est logique que la différence de débit spécifique de base soit plus importante entre ces stations au moment où les nappes souterraines sont hautes.

Entre les événements de crue, on observe des différences importantes entre les comportements hydrologiques des 3 stations. Ces différences sont systématiques en ce qui concerne le débit spécifique maximum et le volume de crue (Tableau 17). De même, la contribution totale de l'eau nouvelle à la crue est toujours supérieure ou égale à la station AG4 par rapport à la station AF6, sauf lors de l'évènement du 23/04. A contrario, la différence de contribution maximale de l'eau nouvelle au débit de crue n'est pas systématique entre les stations.

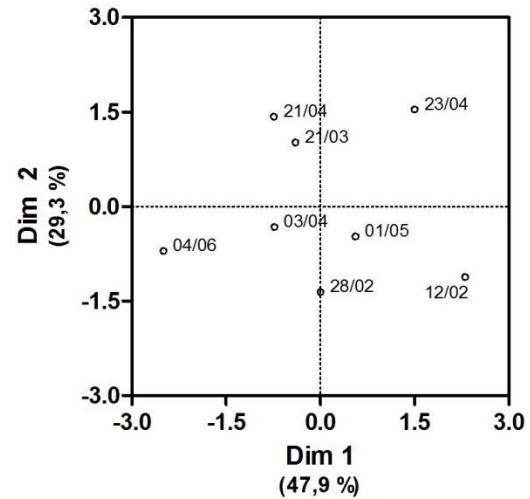
La contribution maximale de l'eau nouvelle à la crue à F9 est en général inférieure à la contribution maximale aux stations AF6 et AG4. Cette observation est cohérente avec le fait que les 2 sous-BV AF6 et AG4 soient particulièrement drainés : les drains favorisent en effet les écoulements rapides d'eau nouvelle et donc une contribution maximale plus forte que sur des BV non drainés. Il est à noter toutefois qu'elle peut être légèrement sous-estimée par rapport aux deux autres stations car elle est calculée à partir des valeurs de conductivité mesurées dans chaque échantillon prélevé tandis que les deux autres stations bénéficient d'une mesure en continu.

Les différents comportements hydrologiques lors des événements de crues ne semblent pas liés spécifiquement à l'une des variables météorologiques présentées dans le Tableau 17. Pour tenter d'expliquer ces comportements, une Analyse en Composante Principale a été réalisée sur le Tableau 17 pour chaque station (Figure 58). Les dimensions 1 et 2 expliquent 77,2 % de la variance. La première dimension est expliquée par l'intensité maximale de la

pluie et l'indice de précipitations antérieures (API), en opposition à la durée de la pluie, tandis que la seconde dimension est exclusivement expliquée par le cumul de pluie provoquant l'évènement de crue. Les évènements échantillonnés durant la période Février-Juin 2014 se répartissent équitablement selon cette variabilité, ce qui confirme le caractère modéré des conditions hydrométéorologiques sur ce bassin. La crue du 12/02 (correspondant à la première crue échantillonnée, hors période de fertilisation) est marquée par un indice API important, car elle succède à un autre évènement de crue (11/02) et à une période de pluviométrie relativement importante (sortie d'hiver). A l'opposé, la pluie du 04/06 a une durée importante, elle est peu intense et se produit sur un sol relativement sec (fin de printemps). Les pluies les plus intenses ont été échantillonnées fin mars et fin avril, le 21/03, 21/04 et 23/04. On remarque des différences importantes entre les comportements de AF6 et de AG4. Sur AF6, la contribution maximale d'eau nouvelle semble liée à la fois à l'intensité maximale de la pluie et à l'API, tandis qu'elle semble seulement liée à l'API sur AG4. De même, la contribution totale de l'eau nouvelle à la pluie semble liée majoritairement à l'intensité maximale sur AF6, et dans une moindre mesure au cumul total de pluie, tandis qu'elle est très peu expliquée par les deux dimensions sur AG4. On note cependant que le ratio entre le débit maximal et le débit de base est fortement liée au cumul de pluie sur les deux sous-BV.



AF6



AG4

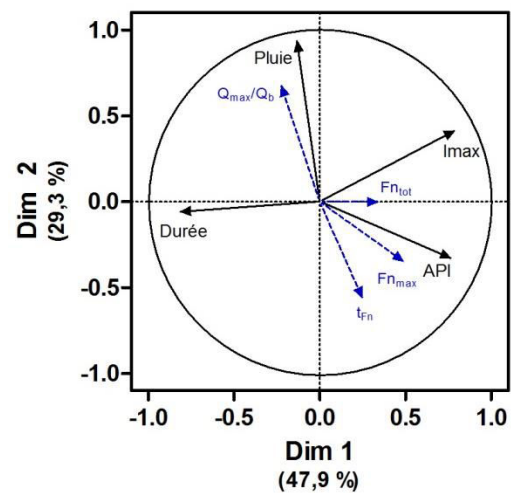
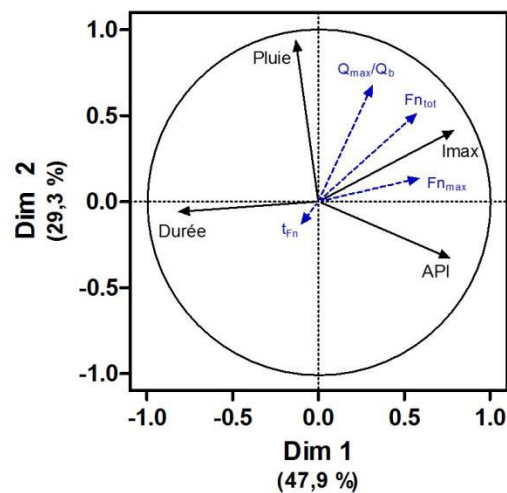


Figure 58 ACP sur les données météorologiques (variables actives, en noir) et hydrologiques (variables illustratives, en bleu). Q_{max}/Q_b : Rapport du débit maximum de crue sur le débit « de base » (débit avant la crue) ; $F_{n_{tot}}$: Fraction de contribution de l'eau nouvelle au volume total de crue ; $F_{n_{max}}$: Fraction de contribution de l'eau nouvelle maximale durant la crue ; t_{Fn} : durée de contribution de l'eau nouvelle pendant la crue ; API : Indice de Précipitations Antérieures

Tableau 17 Données hydrométéorologiques des crues échantillonnées lors de la période de fertilisation printanière 2014 (Février-Juin) aux stations AF6, AG4 et F9

Type de données	Variable	Unité	Station	Dates							
				12/02	28/02	21/03	03/04	21/04	23/04	01/05	04/06
Données météorologiques	Cumul de pluie (Pluie)	mm	Frémur*	7,9	7,3	12,5	9,3	15,9	13,1	7,9	9,2
	Durée de la pluie (t_{Pluie})	h		1,5	6,3	3,7	4,4	8,1	4,7	5,7	14,2
	Intensité max. de la pluie (I_{max})	mm.h ⁻¹		13,0	7,0	10,0	6,0	8,0	21,0	14,0	4,0
	Indice de précip. antérieures (API)	mm		15,5	8,6	0,5	1,5	6,4	7,4	6,1	2,2
Données hydrologiques	Débit spécifique de base (Q_{sb})	L.s ⁻¹ .km ⁻²	AF6	27	16	6	5	3	3	4	2
			AG4	19	9	4	3	2	2	2	1
			F9	41	22	6	5	3	4	3	1
	Débit spécifique maximum de crue (Q_{smax})	L.s ⁻¹ .km ⁻²	AF6	81	58	27	19	13	25	6	3
			AG4	61	38	14	14	13	12	5	2
			F9	74	53	29	16	10	19	6	2
	Taux de variation du débit spécifique (dQ_s/dt) pendant la phase de montée	L.j ⁻² .km ⁻²	AF6	444	113	159	94	30	68	13	6
			AG4	664	82	178	76	31	50	42	5
			F9	160	32	116	42	20	60	9	2
	Volume spécifique de crue (V_{scrue})	* 10 ³ m ³ .km ⁻²	AF6	6,6	3,7	1,4	1,4	0,7	1,6	0,4	0,3
			AG4	6,0	5,3	1,1	0,7	0,6	0,9	0,4	0,3
			F9	6,3	4,4	2,3	1,2	0,7	1,5	0,3	0,2
	Contribution totale de l'eau nouvelle à la crue (F_n)	%	AF6	15,9	12,0	15,0	13,0	14,0	18,0	7,3	7,8
			AG4	18,4	15,3	15,9	13,4	14,0	16,0	9,9	ND
			F9	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Contribution max. de l'eau nouvelle à la crue ($F_{n\text{max}}$)	%	AF6	46,3	20,0	39,0	28,0	19,2	37,0	17,4	22,2
			AG4	46,0	31,0	27,0	23,0	26,0	28,0	19,0	ND
			F9	ND	25,2	26,4	19,8	16,3	33,7	19,2	ND
	Durée de contribution de l'eau nouvelle (t_{Fn})	jour	AF6	1,6	1,3	1,2	1,8	1,0	1,8	0,8	1,6
			AG4	1,6	2,6	0,7	0,7	0,8	1,3	1,0	ND
			F9	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

La Figure 59 présente les résultats de séparation hydrologique à la station AG4 pendant les 8 crues (données de conductivité électrique non disponibles pour la crue du 04/06/14). L'augmentation du débit au début de la crue est systématiquement liée à l'augmentation du débit d'eau ancienne. La contribution de l'eau nouvelle devient significative avant le pic de débit et est maximale juste après le pic de débit. Elle reste importante lors de la décrue ce qui suggère que le ruissellement de subsurface (écoulement latéraux, par les macropores ou par les drains artificiels agricoles) est important.

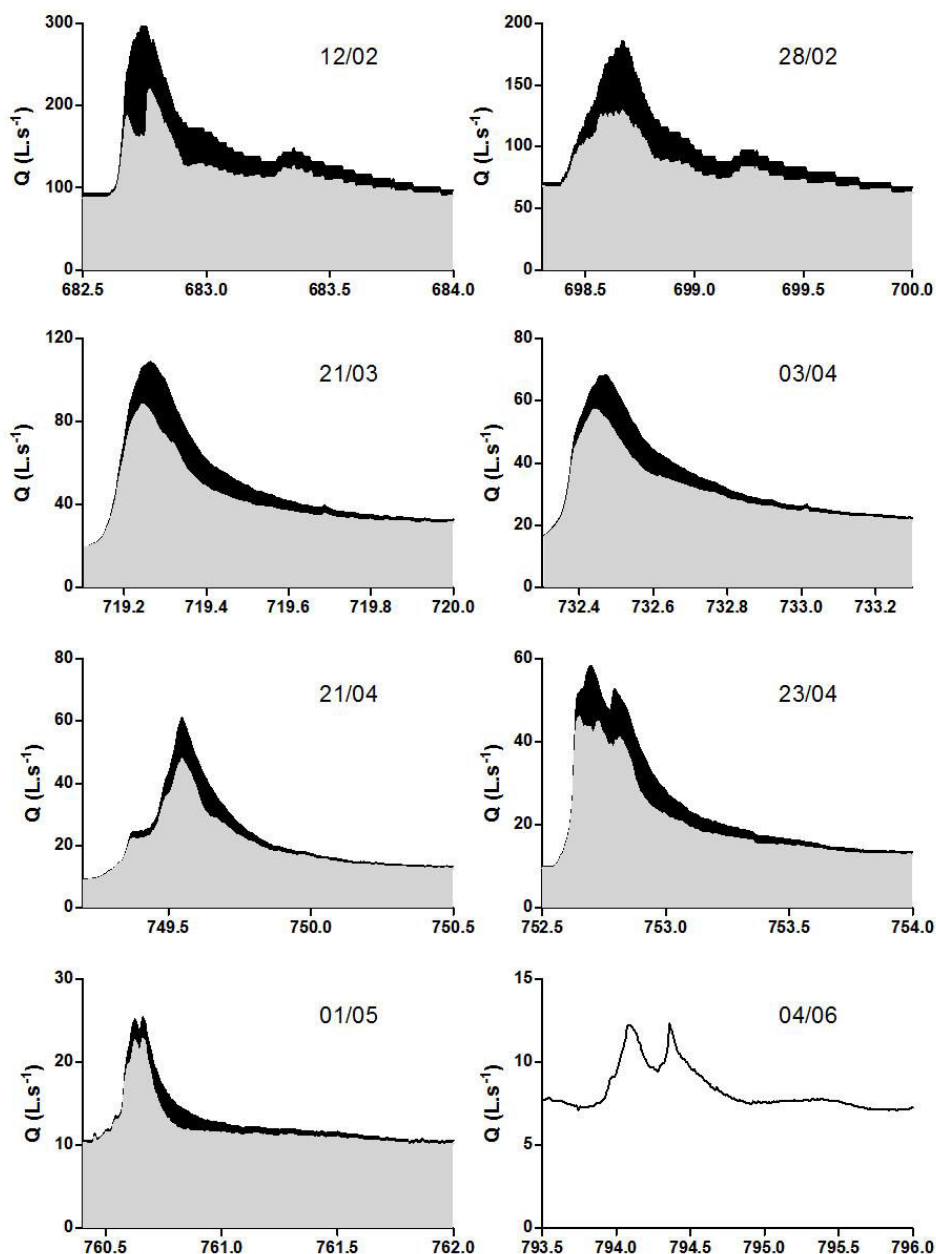


Figure 59 Contributions de l'eau "ancienne" (gris) et de l'eau "nouvelle" (noir) au débit total à la station AG4 lors des 8 crues échantillonnées durant la période de fertilisation printanière 2014 (Février-Juin)

4.2 Dynamique des nutriments en crue

4.2.1 Evolution des concentrations en nutriments dissous et particuliers

4.2.1.1 En fonction du débit

Les Figures 60, 61 et 62 présentent respectivement l'évolution des concentrations en $\text{NO}_3\text{-N}$, COD et COP en fonction du débit pendant la période de fertilisation printanière 2014 (Février-Juin) aux stations AF6, AG4 et F9. Les prélèvements en crue confirment les tendances observées lors des campagnes de prélèvements ponctuelles (réalisées par temps sec ou en décrue) sur ces stations : les concentrations en $\text{NO}_3\text{-N}$ diminuent systématiquement par temps de pluie avec l'augmentation du débit, tandis, que les concentrations en COD et en COP augmentent. Cette dynamique est observée pour toutes les crues durant la période de fertilisation et sur les 3 stations, sans exception. Sur les graphes présentant les données des 8 crues, on observe que les concentrations en $\text{NO}_3\text{-N}$, COD et COP semblent atteindre un palier à partir d'un certain débit. Cependant, cette observation est liée à un nombre limité de crues sur une période donnée de l'année, et il faudrait donc plus d'observations pour confirmer l'existence d'un tel palier.

Les concentrations évoluent avec le débit sous forme d'hystérésis, ce qui a été largement observé dans la littérature (Carey et al., 2014; Coynel, Seyler, et al., 2005; Dupas et al., 2015; Rodríguez-Blanco et al., 2013). Cependant, le sens de l'hystérésis peut varier selon les dates. Dans la majorité des cas, il évolue dans le sens horaire pour les $\text{NO}_3\text{-N}$ et dans les sens antihoraire pour le COD et le COP. Dans certains cas particuliers, le sens de l'hystérésis s'inverse, mais pas forcément pour toutes les formes de nutriments. Le 28 février, le sens de l'hystérésis s'inverse pour toutes les formes de nutriments à la station F9 alors qu'il suit la tendance générale sur les stations AF6 et AG4. Cependant, l'hystérésis est très faible sur ces 2 stations et les relations $[\text{NO}_3\text{-N}]$ vs Q et $[\text{COD}]$ vs Q sont quasiment linéaires. Le 21 mars, le sens de l'hystérésis s'inverse seulement pour les $\text{NO}_3\text{-N}$ à la station AF6. Enfin, on observe une inversion du sens de l'hystérésis du COP à partir de la crue du 3 avril aux stations AF6 et AF9 (sens non défini pour les crues du 1er mai et du 4 juin), tandis qu'il s'inverse seulement à des dates non successives à la station AG4 (sens horaire le 12/02, 28/02, 21/03, 21/04 et 23/4 et sens antihoraire le 03/04, le 01/05 et le 04/06).

Globalement, les concentrations en $\text{NO}_3\text{-N}$ diminuent avec l'augmentation du débit, plus ou moins fortement selon les crues. On observe cependant que les concentrations en $\text{NO}_3\text{-N}$ diminuent moins avec le débit pour les crues d'avril à juin que pour les crues de février et

mars. Par exemple, la concentration en NO_3 diminue de 13,2 à 12 mg.L^{-1} sur AF6 le 21/04 alors que le débit triple (de 11 à 33 L.s^{-1}), tandis qu'elle baisse de 8,5 à 4,8 mg.L^{-1} de 58 à 183 L.s^{-1} le 12/02. Autour du pic de débit, on observe en général une baisse plus importante des concentrations en $\text{NO}_3\text{-N}$ et une augmentation plus importante des concentrations en COD et en COP. Enfin, les concentrations en $\text{NO}_3\text{-N}$ ré-augmentent progressivement lors de la décrue tandis que les concentrations en COD et COP diminuent. Les extrema de concentrations (minimum pour les $\text{NO}_3\text{-N}$, maximum pour le COD et le COP) se produisent juste après le pic de débit. L'évolution du COP à F9 le 28 février est unique dans les observations car les concentrations atteignent leur maximum avant le pic de débit (à 2008 L.s^{-1} , la concentration en COP est de 7,9 mg.L^{-1} et redescend à 1,6 mg.L^{-1} au pic de débit, à 2806 L.s^{-1}).

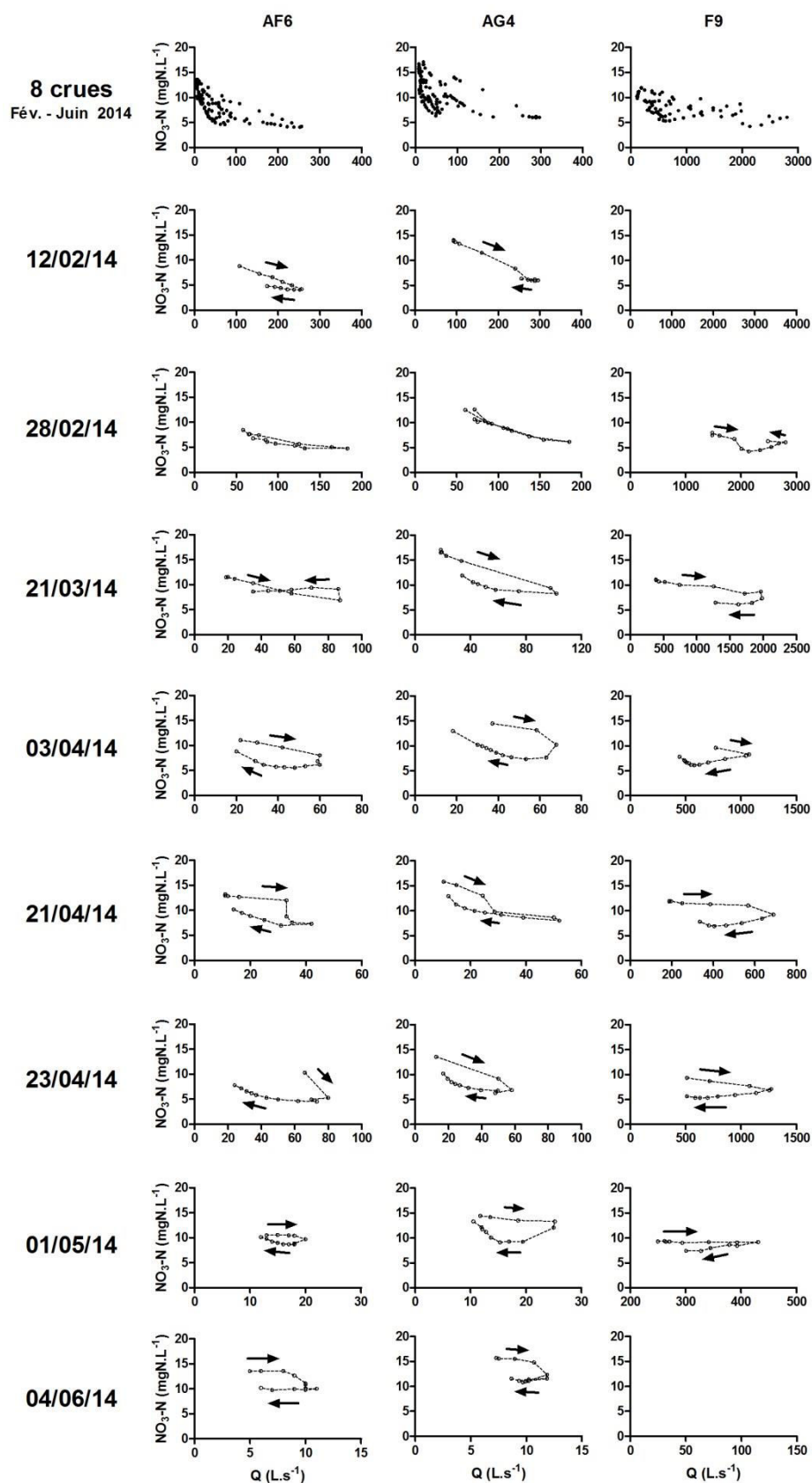


Figure 60 Evolution des concentrations en $\text{NO}_3\text{-N}$ sur les stations AF6, AG4 et F9 lors des crues de la période fertilisation Février-Juin 2014

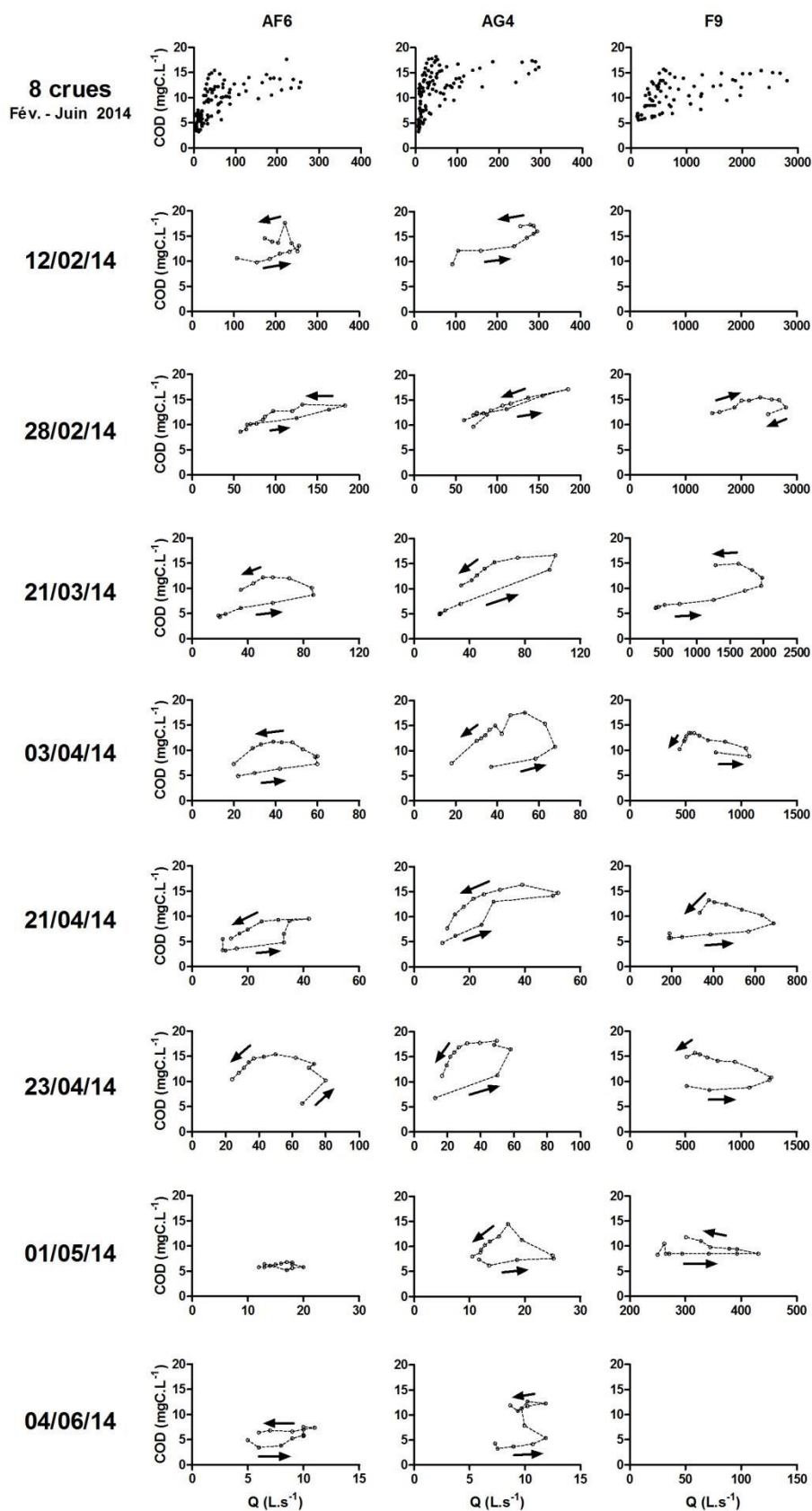


Figure 61 Evolution des concentrations en Carbone Organique Dissous (COD) sur les stations AF6, AG4 et F9 lors des crues de la période Février-Juin 2014

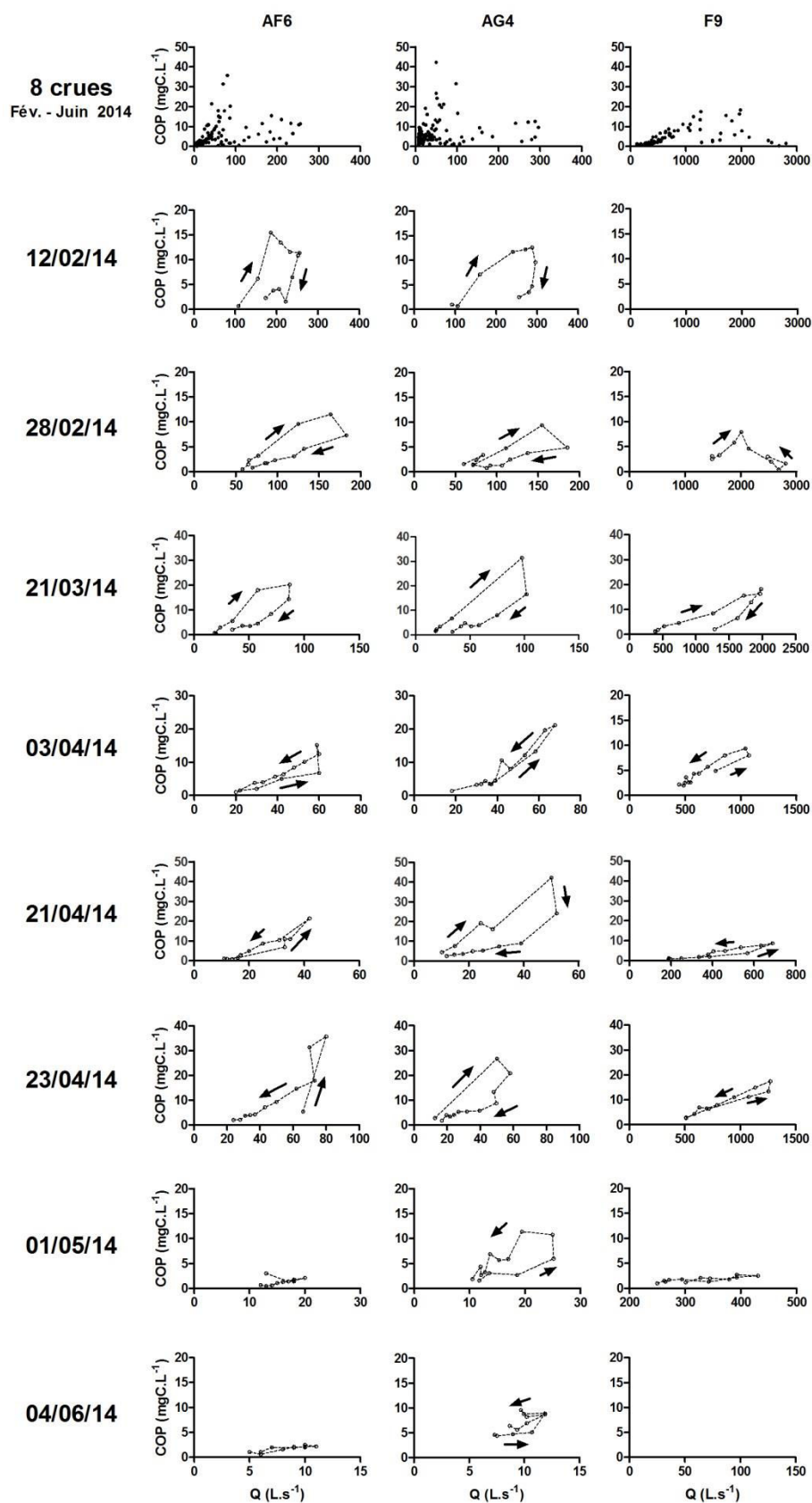


Figure 62 Evolution des concentrations en Carbone Organique Particulaire (COP) sur les stations AF6, AG4 et F9 lors des crues de la période Février-Juin 2014

4.2.1.2 En fonction de la contribution de l'eau nouvelle au débit de la rivière

A l'instar des Figures 60, 61 et 62, les Figures 63, 64 et 65 présentent respectivement l'évolution des concentrations en $\text{NO}_3\text{-N}$, COD et COP, pendant les crues de la période de fertilisation printanière, mais en fonction de la contribution de l'eau nouvelle au débit total de la rivière (cf. section 2.5.2.3).

Les concentrations en $\text{NO}_3\text{-N}$ évoluent pour toutes les crues et toutes les stations (AF6, AG4 et F9) sous forme d'hystérésis dans le sens horaire, à l'exception de la crue du 28/02, où l'hystérésis est dans un sens antihoraire sur toutes les stations. La forme d'hystérésis est plus ou moins marquée selon les crues et on observe parfois une tendance quasi linéaire (ex : 21/03 sur AG4 et 23/04 sur AF6). Les concentrations en COD évoluent exactement dans le sens inverse : sous forme d'hystérésis dans un sens antihoraire sauf lors de la crue du 28/02 sur toutes les stations où elles évoluent dans un sens horaire. En ce qui concerne le COP, les concentrations évoluent systématiquement sous forme d'hystérésis horaire pour toutes les stations, à l'exception du 03/04 et du 21/04 où l'évolution de la concentration est linéaire à AF6. La forme de l'hystérésis est beaucoup plus marquée que pour les concentrations en $\text{NO}_3\text{-N}$ et COD avec une très forte augmentation des concentrations en COP lors de la contribution des premiers pourcent d'eau nouvelle à la rivière puis une concentration moins importante au pic de contribution de l'eau nouvelle et une contribution qui diminue ensuite régulièrement lors de la diminution de la contribution d'eau nouvelle.

Une tendance quasi linéaire entre la concentration en $\text{NO}_3\text{-N}$ et la contribution d'eau nouvelle peut être interprétée par une dilution pure des concentrations de la rivière par une eau nouvelle dont la concentration est faible et homogène dans le temps. Cependant, cette hypothèse implique que la contribution de l'eau nouvelle issue des drains est négligeable. En effet, les eaux issues des drains artificiels agricoles sont potentiellement très chargées en nitrates et faiblement chargées en COD (Royer et al., 2007; Warrner et al., 2009). Si la contribution de ces drains était majoritaire lors de la crue, on observerait donc une stabilisation ou une diminution du COD et une augmentation des $\text{NO}_3\text{-N}$ dans la rivière.

Une autre hypothèse est que les transformations biologiques dans la rivière ou près de la rivière contrôlent majoritairement les concentrations en $\text{NO}_3\text{-N}$ pendant les crues, malgré des apports significatifs de $\text{NO}_3\text{-N}$ par des voies de transferts rapides tels que les drains artificiels agricoles. La très forte corrélation entre les concentrations en $\text{NO}_3\text{-N}$ et en COD pendant les crues (cf. section 4.3) supporte cette hypothèse.

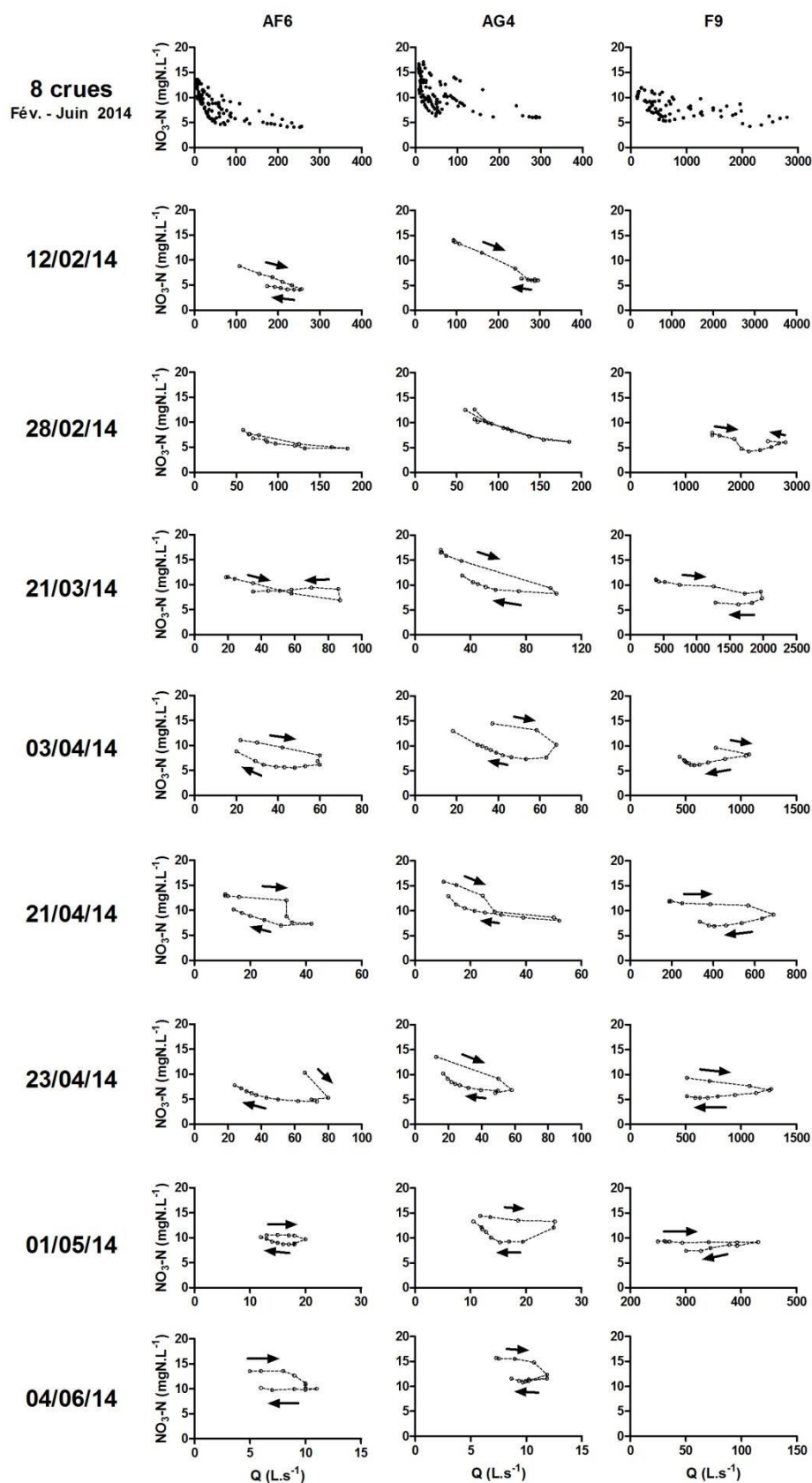


Figure 63 Evolution des concentrations en $\text{NO}_3\text{-N}$ sur les stations AF6, AG4 et F9 en fonction de la contribution de l'eau nouvelle au débit de la rivière lors des crues de la période Février-Juin 2014

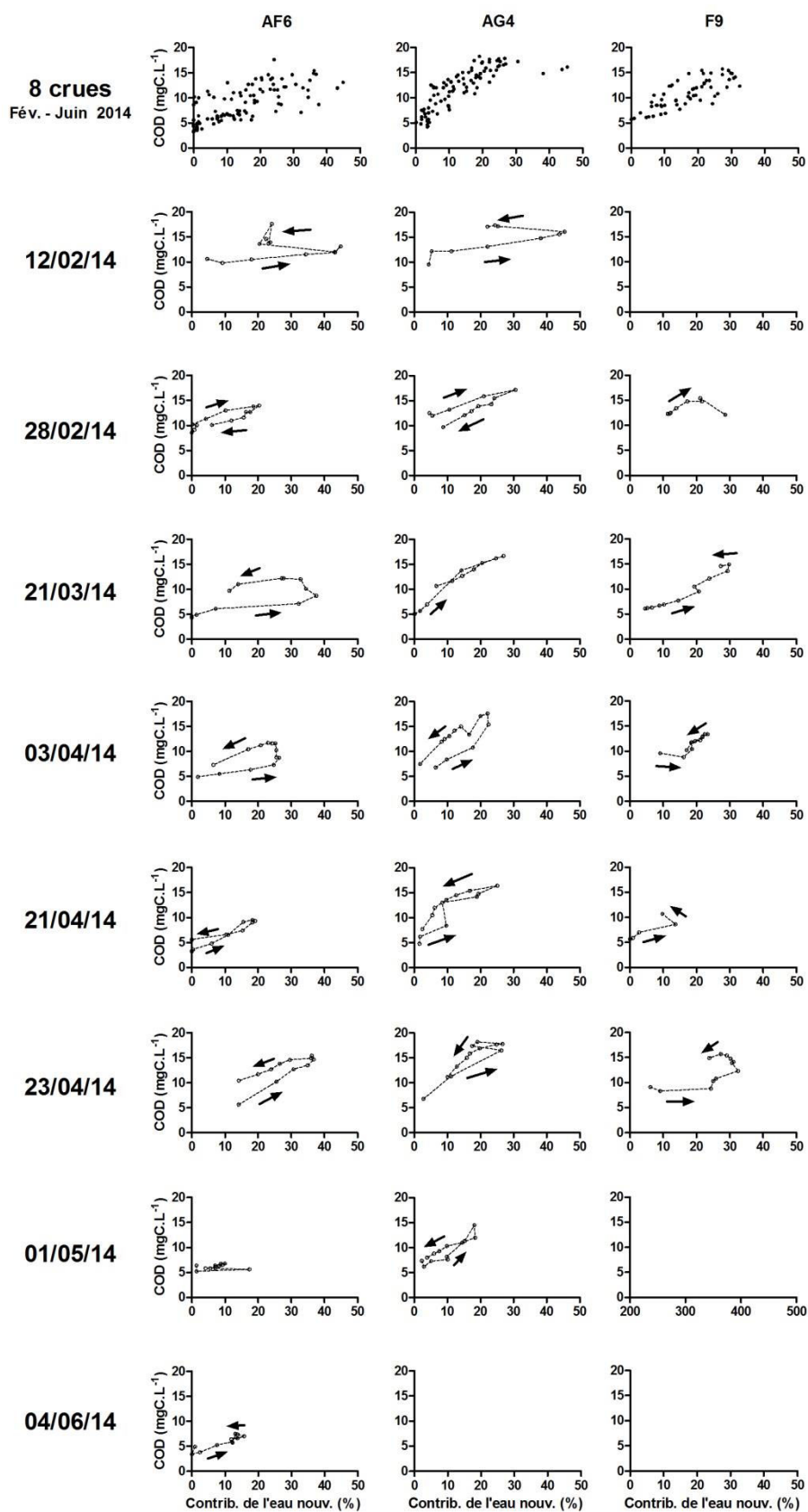


Figure 64 Evolution des concentrations en COD sur les stations AF6, AG4 et F9 en fonction de la contribution de l'eau nouvelle au débit de la rivière lors des crues de la période Février-Juin 2014

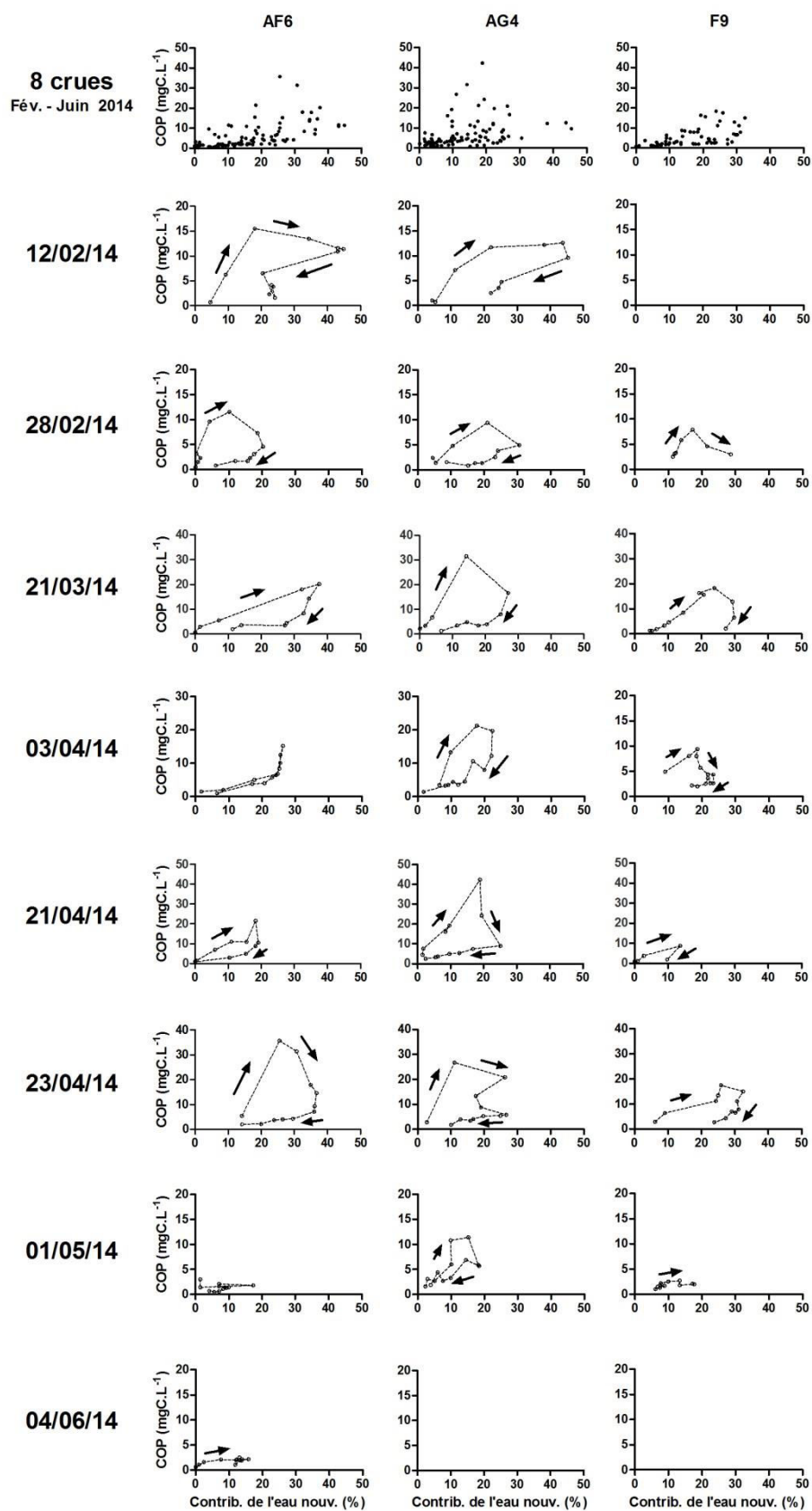


Figure 65 Evolution des concentrations en COP sur les stations AF6, AG4 et F9 en fonction de la contribution de l'eau nouvelle au débit de la rivière lors des crues de la période Février-Juin

4.2.1.3 En fonction du débit et de la contribution d'eau nouvelle

Le Tableau 18 résume les tendances générales observées lors des crues de la période Février-Juin 2014 pour les concentrations en NO₃-N, COD, COP, ainsi que pour les concentrations en PO₄-P, PP et pour la turbidité. Le tableau détaillé de des sens d'hystérésis pour chaque crue et chaque station est présenté en Annexe 5.

Tableau 18 Tendances générales du sens des hystérésis observé lors des crues de la période Février-Juin 2014 sur les stations AF6, AG4 et F9 pour toutes les formes de nutriments et la turbidité (Q : Débit ; Fn : Contribution de l'eau nouvelle au débit de la rivière ; H : Horaire ; A : Antihoraire ; H* : Horaire généralement mais plus variable sur AF6, cf. Annexe 5)

	NO ₃ -N	COD	COP	PO ₄ -P	PP	Turbidité
Q	H	A	H puis A	A	H puis A	H puis A
Fn	H	A	H	H*	H	H

Généralement, le sens de l'hystérésis est horaire entre les NO₃-N et le débit ainsi qu'entre les NO₃-N et la contribution d'eau nouvelle au débit. Le sens de l'hystérésis entre le COD et le débit et entre le COD et la contribution d'eau nouvelle au débit est dans les deux cas contraire à celui des NO₃-N.

Les PO₄-P évoluent dans le même sens que le COD en fonction du débit (antihoraire), mais généralement dans un sens différent en fonction de la contribution d'eau nouvelle (horaire). Cette observation suggère que le ruissellement de surface ou de subsurface, ainsi que l'apport par les drains agricoles représentent un apport significatif de PO₄-P par rapport aux concentrations initiales dans la rivière ou aux horizons drainés par l'eau souterraine, contrairement au COD qui est majoritairement contrôlé par les horizons drainés par l'eau souterraine. Cependant, cette observation n'est pas systématique, ni au niveau des dates de crues ni au niveau des stations. L'influence de cet apport sur les concentrations en PO₄-P dans la rivière pourrait donc être plus ou moins significative en fonction des crues.

Enfin, les concentrations en COP et en PP ainsi que la turbidité, tous les trois liés aux particules, ont les mêmes tendances concernant le sens de l'hystérésis de leur concentration en fonction du débit du cours d'eau et de la contribution d'eau nouvelle au débit du cours d'eau. Un sens horaire en fonction du débit est généralement observé sur les 3 premières crues (12/02, 28/02 et 21/03). Sur les 5 autres crues, un sens antihoraire est observé. A contrario, le sens de l'hystérésis en fonction de la contribution d'eau nouvelle est systématiquement horaire. Un sens horaire est généralement interprété comme étant issu de la resuspension des sédiments de la rivière, qui intervient avant le pic de crue tandis

qu'un sens antihoraire est généralement interprété comme l'apport par la contribution d'eau nouvelle de sources de particules issues de l'érosion des sols ou de la resuspension de sources de sédiments d'eau plus distantes dans le cours d'eau (Lefrançois et al., 2007; Vongvixay, 2012). Cette observation suggère donc que la resuspension des sédiments dans la rivière contrôle majoritairement les concentrations en nutriments lors des 3 premières crues (malgré une contribution d'eau nouvelle importante) mais devient minoritaire par rapport aux apports liés à l'eau nouvelle lors des 5 dernières crues. La logique chronologique du « switch » entre le sens des hystérésis, qui intervient dans différentes conditions en avril, mai et juin (crues successives à quelques jours d'intervalles et crues après une décade de temps sec) suggère que le sens de l'hystérésis est dû à principalement à l'érosion des sols et non à la resuspension de sources distales provenant de l'amont des stations. Toutefois, des expérimentations complémentaires devraient être menées pour vérifier l'origine des particules lors de ces crues.

4.2.2 Exceptions aux tendances générales observées

4.2.2.1 En fonction du débit

Plusieurs hypothèses peuvent être formulées concernant les exceptions aux tendances générales observées. Ces exceptions interviennent très rarement pour les 3 stations en même temps. Comme observée dans la section 4.1, les comportements hydrologiques des 3 stations sont différents selon les crues et ces différences ne sont pas systématiques. Il est donc probable que les différences de sens d'hystérésis soient dues à l'hétérogénéité de la pluviométrie sur le bassin versant pendant les épisodes de crue.

La seconde hypothèse concerne de mauvaises pratiques agricoles ponctuelles : c'est le cas pour l'exception du 21/03 sur AF6, où l'hystérésis des concentrations en $\text{NO}_3\text{-N}$ est inversée tandis que les hystérésis des concentrations en COD et COP ne sont pas modifiées. Une mauvaise gestion du calendrier de fertilisation (fertilisation minérale juste avant une pluie) sur ce sous-BV pourrait être à l'origine de cette modification d'hystérésis. Cependant, la précision des données de fertilisation obtenues ne permet pas de vérifier cette hypothèse.

La troisième hypothèse concerne l'influence d'une (ou plusieurs) source(s) non-agricole(s) ponctuelle(s) sur les sous-BV concernés. On peut citer l'exception du 28/02 sur F9 (station qui inclut des sources de nutriments non agricoles bien identifiés contrairement à AF6 et AG4), où l'hystérésis est inversée pour toutes les formes ($\text{NO}_3\text{-N}$, COD et COP).

4.2.2.2 En fonction de la contribution d'eau nouvelle

Lors de la crue du 28/02/14, le sens de l'hystérésis est inverse entre les concentrations en $\text{NO}_3\text{-N}$ et la contribution d'eau nouvelle (antihoraire au lieu d'horaire), et entre les concentrations en COD et la contribution d'eau nouvelle (horaire au lieu d'antihoraire). Aucun paramètre hydrométéorologique ne permet de discriminer cette crue par rapport aux autres. De même, l'hypothèse d'une modification de la dynamique des $\text{NO}_3\text{-N}$ et du COD par un apport lié à source ponctuelle est très peu probable étant donné que les 3 stations sont concernées. Une autre hypothèse est que la nature de l'eau nouvelle soit différente pour cette crue. En effet, l'eau nouvelle regroupe l'eau de pluie directement précipitée dans le cours d'eau, le ruissellement par saturation des zones aux abords des cours d'eau, le ruissellement par dépassement de la capacité d'infiltration (ruissellement hortonien), les écoulements liés aux drains artificiels agricoles, les écoulements latéraux (ruissellement de subsurface ou écoulement hypodermique) ainsi que des voies de transferts rapides comme les fossés de bord de route. La prédominance d'un des chemins hydrologiques plus chargé en COD et moins en $\text{NO}_3\text{-N}$ au début de la contribution de l'eau nouvelle lors de cette crue pourrait donc expliquer cette exception.

4.2.3 Concentrations maximales

Les concentrations maximales de chaque forme de nutriment (excepté $\text{NO}_3\text{-N}$ et NT, qui sont diluées par temps de pluie sur ces stations) et la valeur maximale de turbidité sont reportées dans le Tableau 20. En moyenne, les concentrations suivent l'ordre décroissant $\text{AG4} > \text{F9} > \text{AF6}$ pour les paramètres $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{PO}_4\text{-P}$, PP, PT et COD ; $\text{AG4} > \text{AF6} > \text{F9}$ pour les paramètres COP, COT et N_{org} ; $\text{F9} > \text{AG4} > \text{AF6}$ pour le paramètre $\text{NO}_2\text{-N}$; et $\text{AF6} > \text{AG4} > \text{F9}$ pour la turbidité. Cependant, cet ordre n'est pas forcément systématique en fonction de la forme de nutriment. On distingue deux types de comportements : les concentrations en nutriments dissous (COD, $\text{NO}_2\text{-N}$ et $\text{PO}_4\text{-P}$), dont les concentrations suivent systématiquement l'ordre décrit ci-dessus (sauf le 01/05 pour le $\text{NO}_2\text{-N}$ et le 28/02 pour le $\text{PO}_4\text{-P}$) et les concentrations en nutriments particuliers ($\text{NH}_4\text{-N}^{18}$, N_{org} , PP et COP) et la turbidité dont l'ordre des concentrations en fonction des stations varie selon les crues, sans logique chronologique. Cette différence de comportement peut être interprétée comme la différenciation des sources de ces différentes formes de nutriments dans les bassins versants. Les nutriments dissous sont transférés majoritairement par les eaux souterraines dans les bassins versants agricoles, en l'absence de rejet ponctuel significatif. A l'inverse, les

¹⁸ $\text{NH}_4\text{-N}$ n'est pas un nutriment particulière, mais concernant les transferts diffus, il est transporté avec les particules de sol sur lesquelles il s'adsorbe.

nutriments particulaires, les particules et les nutriments liés aux particules de sols sont transférés majoritairement avec le ruissellement de surface ou par resuspension des sédiments de la rivière. De plus, l'ordre des concentrations maximales est différent selon les formes de nutriments particuliers (Tableau 19).

Tableau 19 Ordre décroissant des concentrations maximales en nutriments particuliers, liés aux particules, et en turbidité selon les stations AF6, AG4 et F9 pour chaque crue échantillonnée durant la période Février-Juin 2014 (1 : AF6 > AG4 > F9 ; 2_a : AG4 > AF6 > F9 ; 2_b : AG4 > F9 > AF6 ; 2_c : F9 > AG4 > AF6 ; *chiffres en italique pour le 12/02 et le 04/06 ; pas de données pour F9 ; ND : Donnée non disponible*). COP : Carbone Organique Particulaire ; PP : Phosphore Particulaire ; F_n_{max} : Contribution d'eau nouvelle maximale pendant la crue.

	NH ₄ -N	N _{org}	COP	PP	Turbidité	F _n _{max}
12/02	2	2	1	1	1	1
28/02	2 _b	1	1	2 _c	1	2 _b
21/03	2 _a	2 _b	2 _a	2 _b	1	1
03/04	2 _b	2 _a	2 _a	2 _a	1	1
21/04	2 _c	2 _c	2 _a	2 _b	2 _a	2 _a
23/04	2 _c	2 _a	1	2 _a	1	1
01/05	2 _b	2 _a	2 _a	2 _b	2 _b	2 _c
04/06	2	2	2	2	2	ND

La variabilité spatio-temporelle de l'ordre des concentrations maximales montre la difficulté d'interpréter la source de ces nutriments. La station F9 est soumise à des sources ponctuelles, ce qui pourrait expliquer certaines différences de comportement par rapport aux deux autres stations. Cependant, alors que toutes ces formes de nutriments peuvent être rejetées par les STEP, les concentrations maximales ne sont supérieures aux deux autres stations que pour les crues du 21/04 et 23/04 en NH₄-N, la crue du 21/04 en N_{org} et la crue du 28/02 en PP. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer cette différence : 1) les sources diffuses de nutriments particuliers des autres sous-BV sont inférieures en concentrations aux sources provenant des 2 sous-BV AF6 et AG4 ; 2) la dynamique des transferts de nutriments est plus importante à faible échelle (< 5 km²) qu'à moyenne échelle (< 100 km²) ; 3) les sources ponctuelles provenant des STEP ont très peu d'influence sur l'export de nutriments en crue, voire diluent faiblement les concentrations provenant des sources diffuses. ; 4) l'hétérogénéité de la pluviométrie sur le bassin versant ne permet pas de comparer les 3 stations.

Tableau 20 Maximum des paramètres échantillonnés lors des crues de la période Février-Juin 2014 (ND : Non Disponible)

Paramètre	Unité	Station	12/02	28/02	21/03	03/04	21/04	23/04	01/05	04/06
Turbidité	NTU	AF6	821	363	304	256	166	485	34	24
		AG4	552	260	164	226	337	337	118	130
		F9	ND	262	261	102	142	301	56	ND
NH₄-N	mg.L ⁻¹	AF6	0,04	0,53	1,08	0,30	0,43	0,29	0,08	0,05
		AG4	0,47	2,27	1,16	1,54	0,56	0,54	0,23	0,89
		F9	ND	0,92	0,94	0,61	0,98	0,67	0,05	ND
N_{org}	mg.L ⁻¹	AF6	3,9	4,2	3,2	5,2	3,1	4,6	2,6	2,5
		AG4	4,9	3,3	6,0	5,6	5,4	5,2	2,9	3,5
		F9	ND	3,1	3,7	3,0	6,7	3,2	2,0	ND
NO₂-N	mg.L ⁻¹	AF6	0,01	0,05	0,10	0,06	0,06	0,07	0,04	0,04
		AG4	0,04	0,08	0,10	0,11	0,14	0,11	0,14	0,15
		F9	ND	0,10	0,11	0,14	0,20	0,14	0,09	ND
PO₄-P	mg.L ⁻¹	AF6	0,26	0,17	0,13	0,17	0,14	0,16	0,07	0,13
		AG4	0,33	0,29	0,26	0,83	0,29	0,35	0,22	0,25
		F9	ND	0,58	0,25	0,17	0,16	0,20	0,15	ND
PP	mg.L ⁻¹	AF6	1,05	0,49	0,53	0,44	0,25	0,84	0,10	0,09
		AG4	0,98	0,59	1,18	0,61	1,41	0,92	0,40	0,49
		F9	ND	0,64	0,67	0,31	0,32	0,68	0,16	ND
PT	mg.L ⁻¹	AF6	1,31	0,65	0,65	0,61	0,39	1,00	0,17	0,22
		AG4	1,31	0,87	1,44	1,44	1,70	1,27	0,61	0,74
		F9	ND	1,22	0,92	0,48	0,48	0,87	0,31	ND
COD	mg.L ⁻¹	AF6	17,6	14,0	12,2	11,7	9,5	15,4	6,8	7,5
		AG4	17,4	17,2	16,7	17,6	16,4	18,2	14,5	12,7
		F9	ND	15,4	14,9	13,4	13,2	15,7	11,8	ND
COP	mg.L ⁻¹	AF6	15,5	11,5	20,2	15,2	21,4	35,7	3,0	2,5
		AG4	12,6	9,4	31,5	21,2	42,3	26,7	11,4	9,6
		F9	ND	7,9	18,3	9,4	8,7	17,5	2,7	ND
COT	mg.L ⁻¹	AF6	26,0	24,5	28,9	23,9	30,9	45,9	9,4	10,0
		AG4	28,2	25,3	45,3	35,1	56,5	38,0	22,7	22,3
		F9	ND	22,7	30,4	19,8	18,0	28,3	13,1	ND

4.3 Relations générales entre nutriments

4.3.1 Relations entre les différentes formes de nutriment

Les stations AF6, AG4 et F9 font toutes les trois partie du groupe 1 décrit dans la section 3. La Figure 66 présente les matrices de corrélation sur ces 3 stations en crue lors des événements pluvieux échantillonnés de Février à Juin 2014, pour le débit, toutes les formes de nutriments et la turbidité. Les données intègrent la phase de montée et de récession du débit. Des corrélations extrêmement significatives ainsi que de très bonnes corrélations sont observées entre les paramètres ($p < 0,0001$). Comme déjà observé dans la section 3, les concentrations de toutes les formes de nutriments augmentent avec le débit sauf les $\text{NO}_3\text{-N}$ et le NT. Les concentrations en $\text{NO}_3\text{-N}$ sont corrélées négativement avec le débit et toutes les formes de nutriments sauf $\text{NO}_2\text{-N}$ (pas de corrélation ou faiblement significative pour AF6) et NT avec laquelle elles sont corrélées positivement. Cette dernière observation suggère que malgré une augmentation de toutes les formes d'azote non-nitrique pendant les crues échantillonnées, la proportion de $\text{NO}_3\text{-N}$ dans l'azote total reste majoritaire. Toutes les formes de carbone, phosphore et azote non-nitrique sont corrélées positivement entre elles. Les corrélations sont en général équivalentes à la station F9 qui intègre pourtant des sous-BV ayant des comportements différents de AF6 et AG4 et des sources de rejets ponctuels. Cette observation suggère que les sources diffuses sont largement majoritaires pendant les crues échantillonnées, et que les comportements de sous-BV particulièrement drainés (AF6 et AG4) ne modifient pas notablement les rapports entre nutriments.

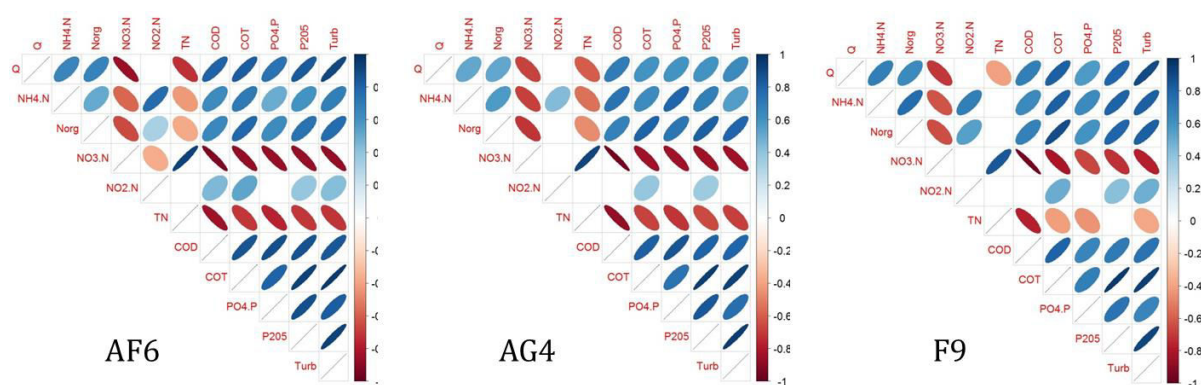


Figure 66 Matrices de corrélation entre les concentrations en nutriments pendant les crues de la période Février-Juin 2014 sur les stations AF6, AG4 et F9 La légende des coefficients de corrélation est affichée à droite : bleu pour une corrélation positive, rouge pour une corrélation négative. Plus le symbole de corrélation est large, moins il est significatif. Un symbole en forme de droite indique une très forte corrélation extrêmement significative)

4.3.2 Comparaisons des relations entre nutriments pendant les crues et pendant les campagnes de prélèvement ponctuels

La Figure 67 présente les relations entre les concentrations en $\text{NO}_3\text{-N}$ et COD, en $\text{PO}_4\text{-P}$ et COD, en PP et COP et en N_{org} et COP aux stations AF6, AG4 et F9 en crue (prélèvements automatiques, Février - Juin 2014) et par temps sec et décrue (prélèvements ponctuels, Mai 2013 - Mai 2014). Cette représentation permet de comparer les résultats issus des 2 types d'expérimentations.

La relation COD/ $\text{NO}_3\text{-N}$ déjà décrite précédemment est similaire lors des campagnes de prélèvements ponctuels et des crues. Toutefois, cette relation semble être plutôt logarithmique que linéaire à la station AF6, qui présente des valeurs très faibles pendant les temps sec de l'été 2013 par rapport aux deux autres stations. Sur les stations AF6 et AG4, la relation entre les concentrations en $\text{PO}_4\text{-P}$ et en COD est inexistante en dessous de 5 mg.L^{-1} de COD, indiquant probablement la prépondérance des sources de carbone autochtone dans la rivière par temps sec tandis qu'il existe une relation plus forte pour des valeurs de COD supérieures à 5 mg.L^{-1} , indiquant probablement la prépondérance du drainage des horizons de sols plus riches en carbone organique et en phosphore lors des périodes de hautes eaux ou de crue. Sur la station F9, les concentrations en $\text{PO}_4\text{-P}$ sont relativement stables pour une large gamme de concentrations en COD ($[4\text{-}16 \text{ mg.L}^{-1}]$) contrairement aux stations AF6 et AG4. Cette observation indique probablement le « switch » entre le comportement du bassin versant par temps sec et par temps de pluie. Par temps sec, les stations d'épuration de faible taille ($< 10\,000 \text{ EH}$) ne possédant pas de traitement de déphosphatation influencent majoritairement les concentrations en $\text{PO}_4\text{-P}$ à l'exutoire du bassin versant (cf. section 3.4.5). Par temps de pluie, la contribution de ces rejets devient moins significative par rapport à l'export de $\text{PO}_4\text{-P}$ par les sources diffuses.

Comme il a été observé dans les sections 3 et 4, les concentrations en nutriments particulières sont faibles par temps sec et en décrue mais peuvent devenir majoritaires en crue. La comparaison des résultats de campagnes de prélèvements ponctuels et en crue montrent la très grande différence de gamme de concentrations particulières mesurées lors de ces deux expérimentations différentes sur les stations AF6, AG4 et F9 (respectivement $[0,2\text{-}4,2]$, $[0,2\text{-}8,2]$, $[0,8\text{-}11,7]$ mgC.L^{-1} et $[0,01\text{-}0,18]$, $[0,03\text{-}0,25]$, $[0,03\text{-}0,27]$ mgP.L^{-1} pendant les campagnes de prélèvements ponctuels et $[0,2\text{-}35,7]$, $[0,7\text{-}42,3]$, $[0,7\text{-}18,3]$ mgC.L^{-1} et $[0,02\text{-}1,13]$, $[0,01\text{-}1,41]$, $[0,03\text{-}0,69]$ mgP.L^{-1} pendant les crues). Les campagnes de prélèvements ponctuels sous-estiment donc très fortement l'export de nutriments

particulaires dans ces bassins versants. Enfin, la comparaison des relations entre les concentrations en azote organique et en carbone organique total montre que la relation entre ces deux paramètres n'est pas ou peu modifiée pendant l'année et en temps de crue, malgré la variabilité des processus hydrologiques et des activités d'épandages sur les bassins versants. Cette observation suggère donc, soit une transformation de l'azote organique dans le cours d'eau une fois exporté, soit une origine majoritairement naturelle de cette forme d'azote.

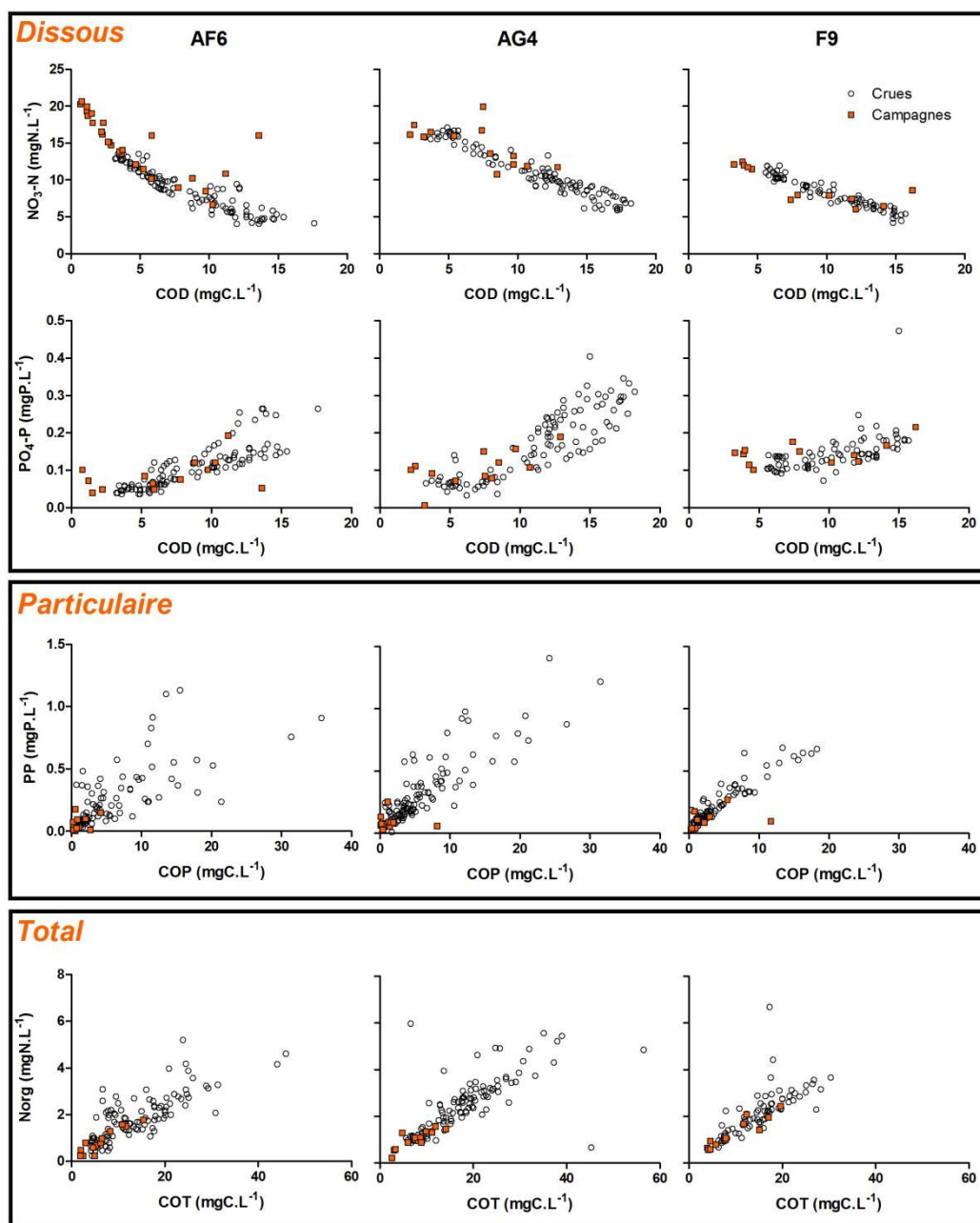


Figure 67 Relations entre nutriments dissous, particuliers et totaux aux stations AF6, AG4 et F9 pendant les campagnes de prélèvements ponctuels (Mai 2013-Mai 2014, temps sec et décrue) et les prélèvements automatiques en crue (Février-Juin 2014)

4.3.3 Relation entre le carbone organique dissous et les nitrates

4.3.3.1 Relation entre les concentrations

La Figure 68 présente les régressions linéaires calculées à AF6, AG4 et F9 entre les concentrations $\text{NO}_3\text{-N}$ et les concentrations en COD analysées pour toutes les crues échantillonnées de Février à Juin 2014 avec les préleveurs automatiques. Les coefficients de corrélation sont élevés pour les 3 stations ($r^2 = 0,84$ sur AF6, $r^2 = 0,92$ sur AG4 et $r^2 = 0,92$ sur F9). Les pentes des droites de régression sont très proches pour AF6 et AG4 ($y = 0,72x + 21$ et $y = 0,74x + 19$ respectivement), et un peu plus faible pour F9 ($y = -0,61x + 24$).

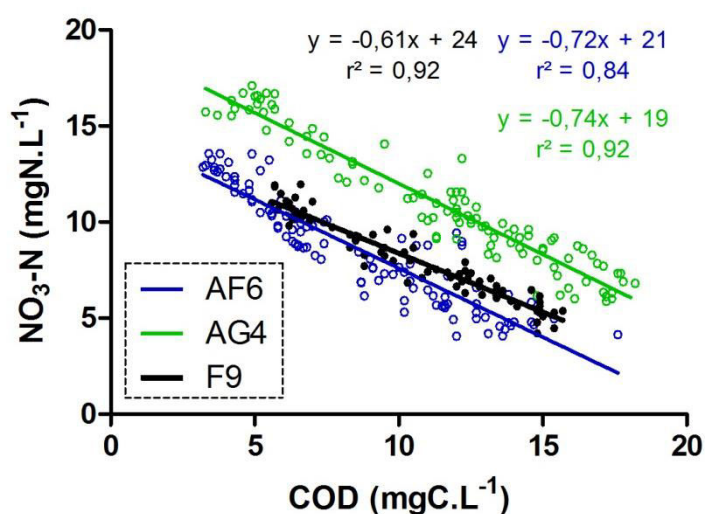


Figure 68 Relations entre les concentrations en $\text{NO}_3\text{-N}$ et en COD à AF6, AG4 et F9 pendant les crues de la période de fertilisation printanière 2014 (Février-Juin)

La relation Carbone/Nitrate dans les eaux de surface a été peu étudiée dans la littérature jusqu'à aujourd'hui. L'export de $\text{NO}_3\text{-N}$ et de COD sont généralement étudiés indépendamment, comme le montre la revue bibliographique réalisée dans le cadre de cette étude (cf. partie 1). Les études sur l'export de $\text{NO}_3\text{-N}$ couvrent la totalité des types de BV (forestier, agricole, urbain, mixte) tandis que les études sur l'export de COD sont plutôt focalisées sur les BV forestiers ou montagneux (peu d'influence anthropique). Cependant, plusieurs auteurs suggèrent de fortes interactions entre ces deux formes de nutriments dissous au sein des BV à l'échelle intra-annuelle ou interannuelle (Goodale et al., 2005; Konohira and Yoshioka, 2005; Taylor and Townsend, 2010; Thomas et al., 2014). En période de crue, plusieurs travaux ont été réalisés impliquant à la fois la mesure des $\text{NO}_3\text{-N}$ et du COD, mais une relation aussi forte n'a jamais été observée/publiée dans des bassins versants agricoles. Les $\text{NO}_3\text{-N}$ et le COD sont caractérisés par des dynamiques de transport différent, le $\text{NO}_3\text{-N}$ étant majoritairement transféré par les eaux souterraines après lixiviation, tandis

que le COD est majoritairement exporté lorsque les eaux souterraines atteignent les horizons de sols riches en carbone organique, c'est-à-dire en période de hautes eaux ou de crue (cf. section 1.2.2). Or, les crues échantillonnées couvrent la période Février-Juin ce qui correspond à une forte variabilité de conditions hydrologiques (cf. Figure 57 et Tableau 17). Une forte relation Carbone/Nitrate observée durant toute la période suggère donc que les processus de transformation dans ou près de (zone riparienne) la rivière sont prédominants en période de crue. Lors d'essais de court-terme en laboratoire, [Warrner et al. \(2009\)](#) ont montré que le COD exporté par des drains agricoles artificiels était plus assimilable que le COD dans la rivière, ce qui pourrait influencer les processus biochimiques dans le cours d'eau. [Wagner et al. \(2008\)](#) suggèrent également que la connectivité hydrologique entre les réservoirs de $\text{NO}_3\text{-N}$ et de COD est un mécanisme important de l'export de $\text{NO}_3\text{-N}$ et de COD par les cours d'eau. L'augmentation de la dénitrification par l'accroissement des surfaces de contact entre la rivière et les zones de dénitrification potentielles, l'augmentation de la quantité du COD assimilable et l'augmentation de la vitesse d'absorption des nitrates par les plantes en présence d'une plus forte concentration en COD, sont des hypothèses qui mériteraient des recherches approfondies pour mieux comprendre les phénomènes observés lors de ce type d'évènements.

4.3.3.2 Relation entre les concentrations normées

[Thomas et al. \(2014\)](#) ont montré l'intérêt de calculer le facteur de normation des spectres UV afin de pouvoir comparer les échantillons d'eau entre eux (on s'affranchit ainsi des effets de dilutions/concentration lors des campagnes en temps de pluie, et des différences de concentrations dans le débit de base par temps sec). La Figure 69 présente la relation entre les concentrations en $\text{NO}_3\text{-N}$ normé et en COD normé sur les stations AF6, AG4 et F9 pendant les crues de la période Février-Août 2014. Lorsque la turbidité est inférieure à environ 80 NTU (crue ou décrue), la relation entre les concentrations en $\text{NO}_3\text{-N}$ normé et COD normé des 3 stations est très similaire. Lorsque la turbidité est supérieure à 80 NTU, les concentrations en $\text{NO}_3\text{-N}$ normées ne suivent plus la droite de régression pour les 3 stations. Cette déviation de la relation entre les concentrations normées pourraient indiquer soit une consommation des nitrates (les concentrations en $\text{NO}_3\text{-N}$ sont systématiquement inférieures à la droite de régression lorsque la turbidité est supérieure à 80 NTU), soit que la méthode de normation n'est applicable que pour les valeurs de turbidités relativement inférieures à 80 NTU, soit dans des conditions relativement stables de la rivière. Ces deux hypothèses devraient être vérifiées par des expérimentations complémentaires.

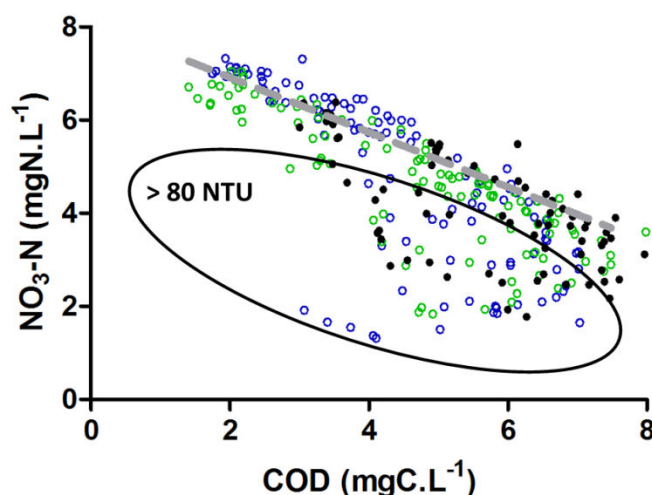


Figure 69 Relations entre les concentrations en $\text{NO}_3\text{-N}$ normé et en COD normé lors des crues de la période Février-Juin 2014 aux stations AF6, AG4 et F9

4.4 Suivi haute fréquence : dynamique des nitrates en crue

Sur la Figure 70, on peut observer la dynamique des concentrations en $\text{NO}_3\text{-N}$ pendant 12 crues de Janvier à Avril 2014, dont 3 crues sont communes avec les données expérimentales issues des préleveurs automatiques (28/02, 21/03 et 03/04). On observe sur certaines crues une seule phase de quasi stabilité avec l'augmentation du débit (c'est le cas du 13/01 et du 24/03) ; une phase de quasi stabilité puis une phase de diminution plus importante jusqu'au pic de débit (18/01, 25/02, 02/03, 21/03 et 03/04) ; une phase de diminution importante avec le débit puis une diminution moins importante jusqu'au pic de débit (23/01, 04/02, 06/02 et 28/02). Une fois le pic de débit atteint, les concentrations ré-augmentent linéairement de manière générale (18/01, 04/02, 22/02, 25/02, 28/02 et 02/03) ou continuent de baisser, puis ré-augmentent (13/01, 21/03, 24/03 et 03/04). Ces différences de dynamique ne sont pas liées à une évolution chronologique puisqu'elles sont distribuées équitablement dans le temps. Elles semblent plutôt être liées au débit maximal atteint pendant la crue. La crue du 06/02, dont le pic de débit est le plus fort des crues échantillonnées, montre que les concentrations en $\text{NO}_3\text{-N}$ peuvent descendre à des niveaux très bas (concentration minimum : $1,5 \text{ mg.L}^{-1}$), et ne sont pas forcément limitées à un palier, comme pouvait le laisser supposer les données expérimentales issues des préleveurs automatiques. Ceci confirme l'avantage d'échantillonner des événements extrêmes pour la compréhension de la dynamique des nutriments dans les bassins versants.

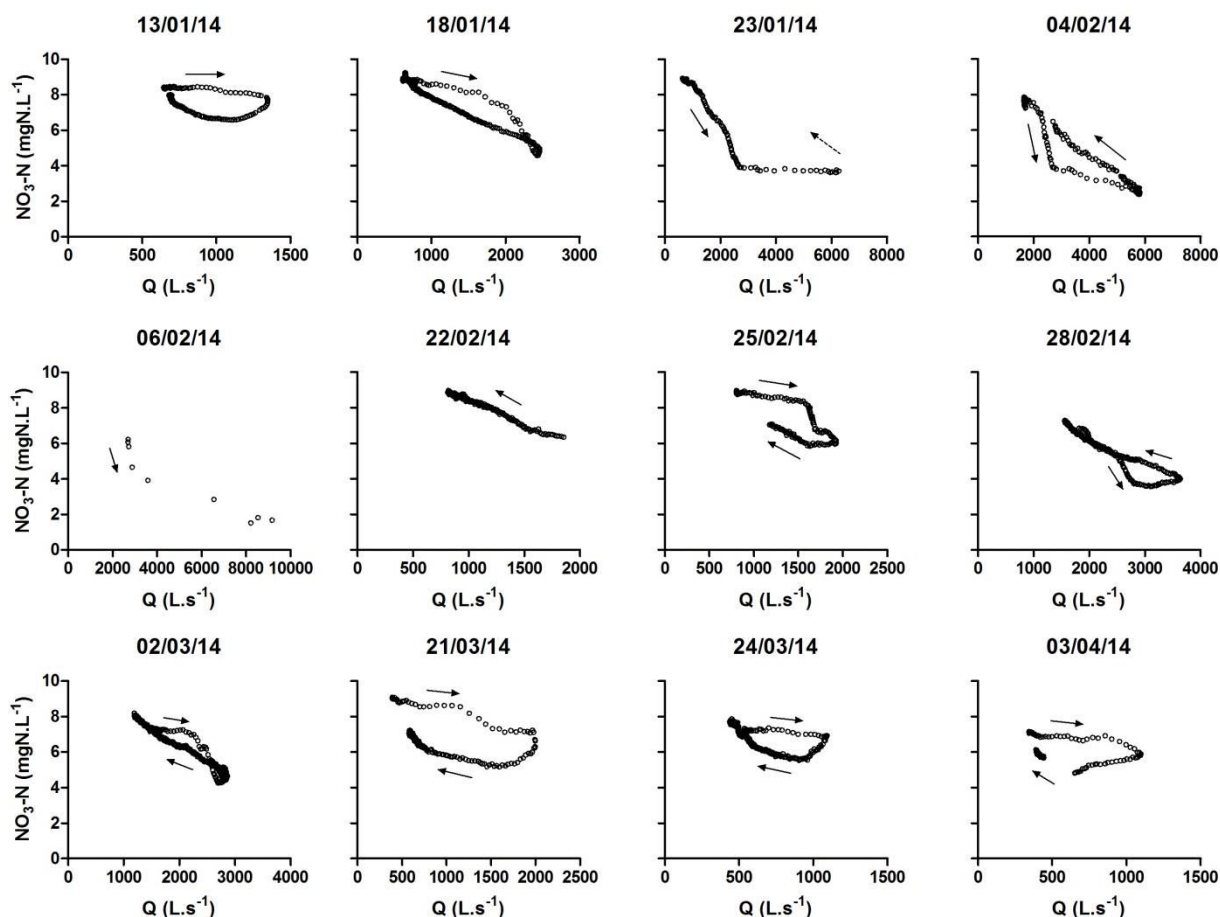


Figure 70 Evolution des concentrations en NO₃-N à F9 lors des crues de forte importance durant la période Septembre 2013 - Décembre 2014

La Figure 71 présente la relation entre l'abattement¹⁹ des concentrations en NO₃-N à la station F9 lors de ces crues en fonction du débit maximum de crue. L'abattement des concentrations en NO₃-N en crue peut être dû à deux phénomènes :

- 1) la dilution par l'augmentation de la contribution d'eau nouvelle au débit total, moins concentrée en NO₃-N que l'eau ancienne
- 2) la « consommation » des nitrates, par l'augmentation des surfaces d'échange entre l'eau de rivière et des sites potentiels de rétention/dénitrification (ex : plaine d'inondation)

L'augmentation de la contribution d'un réservoir souterrain profond n'est pas compatible avec l'augmentation des concentrations en COD (anti-corrélée avec la diminution des NO₃-

¹⁹ rapport de la différence entre la concentration initiale et la concentration à un temps t sur la concentration initiale

N), observée sur toutes les crues échantillonnées. En effet, l'eau souterraine est à la fois peu chargée en $\text{NO}_3\text{-N}$ et en COD (cf. section 4.2).

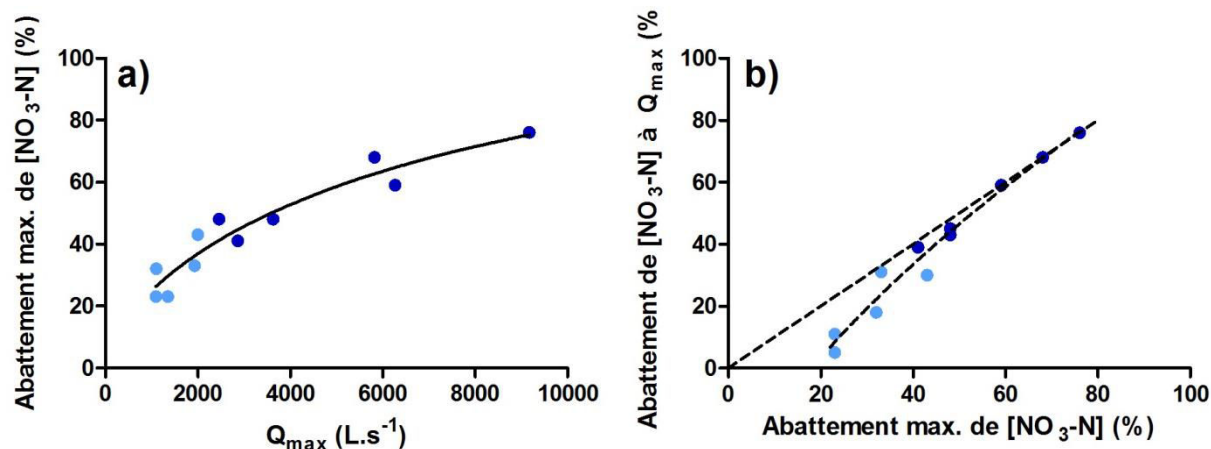


Figure 71 a) Abattement maximum de la concentration en $\text{NO}_3\text{-N}$ à F9 pendant la crue en fonction du débit maximum de crue ; b) Relation entre l'abattement des concentrations en $\text{NO}_3\text{-N}$ au débit maximum de crue (Q_{max}) et l'abattement maximum de $\text{NO}_3\text{-N}$ au cours de la crue

Comme observé dans la section 4.1, la contribution de l'eau nouvelle à la crue n'est pas fonction du débit mais des conditions antécédentes à la crue, du cumul et du type de pluie. Or, on observe une forte relation entre l'abattement maximal des concentrations en $\text{NO}_3\text{-N}$ et le débit maximal de la crue. Cette relation suggère que la dilution des concentrations en $\text{NO}_3\text{-N}$ dans le cours d'eau par une plus forte contribution d'eau nouvelle peu chargée en $\text{NO}_3\text{-N}$ n'est pas le processus dominant pendant les crues échantillonnées. Si l'abattement au débit maximum de crue (débit de pointe) est égal à l'abattement maximal au cours de la crue, on peut donc affirmer que les processus de « consommation » des nitrates sont dominants. En effet, les surfaces d'échanges entre l'eau de rivière et les sites potentiels de consommation sont logiquement maximales lors du pic de débit. C'est le cas pour les débits les plus importants (i.e. $> 2000 \text{ L.s}^{-1}$, Figure 71 b) mais pas pour des débits faibles à modérés (i.e. $< 2000 \text{ L.s}^{-1}$). Ce résultat suggère donc que pour les crues de faible amplitude de débit, où la rivière n'atteint pas une hauteur suffisante pour déborder sur le lit majeur, l'abattement des concentrations en $\text{NO}_3\text{-N}$ est dominé majoritairement par la contribution de l'eau nouvelle au débit de la rivière. Cette contribution comprend de multiples sources (drains agricoles, fossé de route, ruissellement hortonien, ruissellement sur surfaces saturées, ruissellement sur surfaces imperméabilisées...) qui pourraient expliquer les différentes tendances observées lors de ces crues. Cependant, il est impossible de séparer la contribution provenant de ces différentes sources avec la séparation hydrologique utilisée. La Figure 72 présente 2 exemples de ces 2 types de crue et le schéma conceptuel associé.

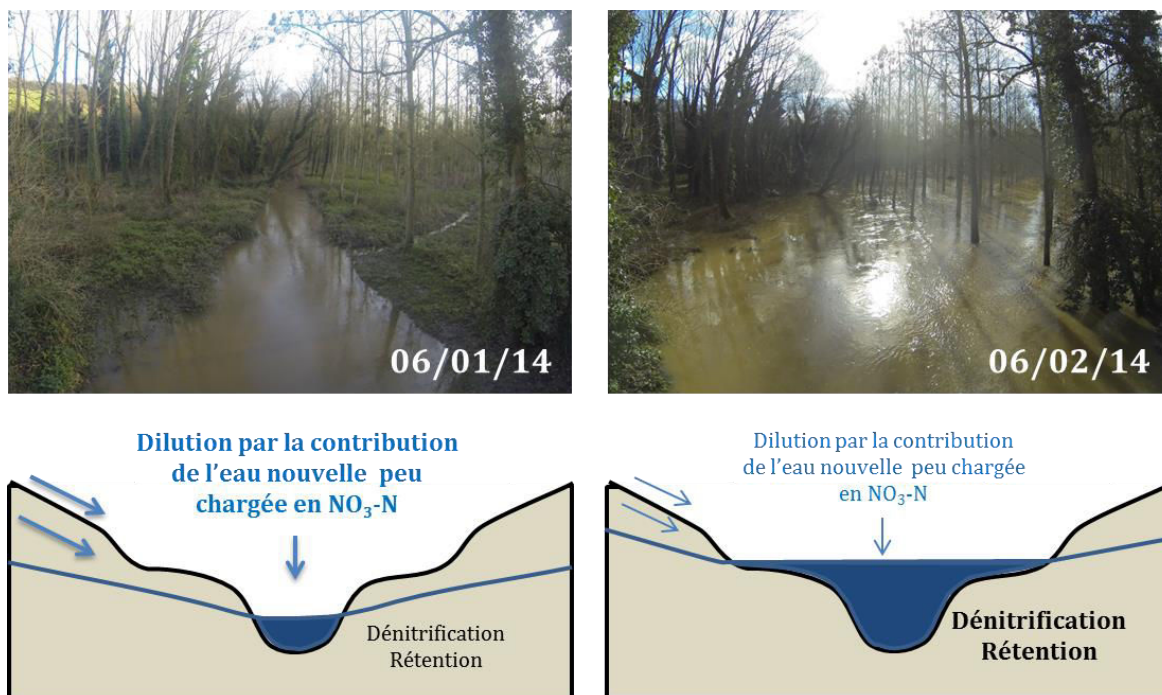


Figure 72 Exemples de crues inférieure à débit modéré ($< 2000 \text{ L.s}^{-1}$, 06/01/14) et fort débit ($> 2000 \text{ L.s}^{-1}$, 06/02/14) et schéma conceptuel associé de l'abattement des concentrations en $\text{NO}_3\text{-N}$ pendant les crues associées. Les processus dominant pour l'abattement de la concentration en $\text{NO}_3\text{-N}$ sont indiqués en gras

4.5 Impact des crues sur les flux de nutriments

Le calcul de flux permet de mesurer la contribution relative de chaque crue à l'apport total de nutriments dans la baie pour la période étudiée. Deux concepts ont été définis dans la section 2.5.2.5 : le flux absolu de crue, correspondant à la quantité totale de nutriments exportée pour chaque crue, et le flux relatif de crue, correspondant au rapport entre le flux absolu de crue et le flux absolu avant-crue. Ce dernier concept permet d'évaluer l'effet d'une crue par rapport au temps sec au moment où elle se produit.

4.5.1.1 Flux « *absolus* »

Les flux absolus d'azote, carbone et phosphore produits par les 8 crues échantillonnées lors de la période Février-Juin 2014 sont présentés dans la Figure 73. Ces flux sont très clairement contrôlés par le débit et non par les concentrations maximales. En effet, une décroissance des flux est observée de la sortie d'hiver à la fin du printemps, en même temps que la diminution du débit dans les 3 cours d'eau (cf. section 4.1). Cette décroissance chronologique n'est pas observée pour la crue du 23/04, qui succède de quelques jours à la crue du 21/04. Les deux premières crues (février) représentent respectivement 58 et 73 % du flux d'azote produit pendant les crues étudiées, 64 et 71 % du flux de carbone et 76 et 77

% du flux de phosphore sur AF6 et AG4. Ces deux crues correspondent à la période d'interdiction de fertilisation (cf. section 4.1).

L'ordre des flux de nutriments ne sont pas les même en fonction des stations. Globalement, les flux en carbone et nitrates sur les 8 crues sont équivalents sur les 3 stations (respectivement 0,9, 1,1 et 1,0 kgN.ha⁻¹, et 1,7, 1,8 et 1,9 kgC.ha⁻¹ sur AF6, AG4 et F9, pour les 6 crues pour lesquelles les données sont disponibles pour les 3 stations). En ce qui concerne le phosphore, on observe cependant des différences avec des flux spécifiques respectivement de 0,06, 0,17 et 0,09 kgP.ha⁻¹ sur AF6, AG4 et F9.

Globalement, les formes dissoutes de l'azote sont majoritaires lors de toutes les crues, les formes dissoutes du carbone sont majoritaires sur certaines crues et équivalentes aux formes particulaires sur d'autres crues, et les formes particulaires du phosphore sont majoritaires (ou équivalentes sur AG4) pour quasiment toutes les crues.

Les NO₃-N sont toujours la forme majoritaire d'azote exporté. L'azote organique peut cependant représenter une part significative du flux absolu d'azote en crue (entre 11 et 34 % sur l'ensemble des stations). La part d'azote organique dans le flux de crue est globalement plus importante pour les deux premières crues (février) aux stations AF6 et AG4, tandis qu'elle est relativement constante à la station F9 (23 ± 4 % pour les crues échantillonnées). Les périodes de fertilisation organiques les plus importantes (avant le 21/03 et avant le 21/04) ne semblent pas avoir d'impact notables sur ces proportions, ce qui suggère soit que ces formes sont rapidement transformées, soit qu'elles sont issues majoritairement de sources naturelles (pratiques agricoles adaptées et/ou processus hydrologiques favorisant l'export de ces sources plutôt que des sources d'origine agricole). Les autres formes de l'azote sont négligeables en termes de flux en comparaison des NO₃-N et de l'azote organique.

Le COD est généralement la forme majoritaire de carbone exporté. Lors des crues du 12/02 et du 28/02, les proportions de COD dans le COT s'élève à respectivement 62 et 71 % sur AF6 et 67 et 80 % sur AG4. La proportion entre COD et COP est cependant équivalente pour les crues du 21/03, 03/04, 21/04 et 23/04, ce qui montre l'importance de prendre en compte la forme particulaire du carbone pendant les crues. Les proportions entre les deux formes sont relativement équivalentes aux proportions à AF6 et AG4 pour les crues échantillonnées.

Les formes particulières de phosphore sont majoritaires ou équivalentes lors des crues échantillonnées avec une moyenne de 59 ± 8 % sur AF6 et 49 ± 2 % sur AG4. Ces proportions sont relativement constantes dans le temps aux 3 stations et le comportement de F9 est similaire aux deux sous-BV AF6 et AG4.

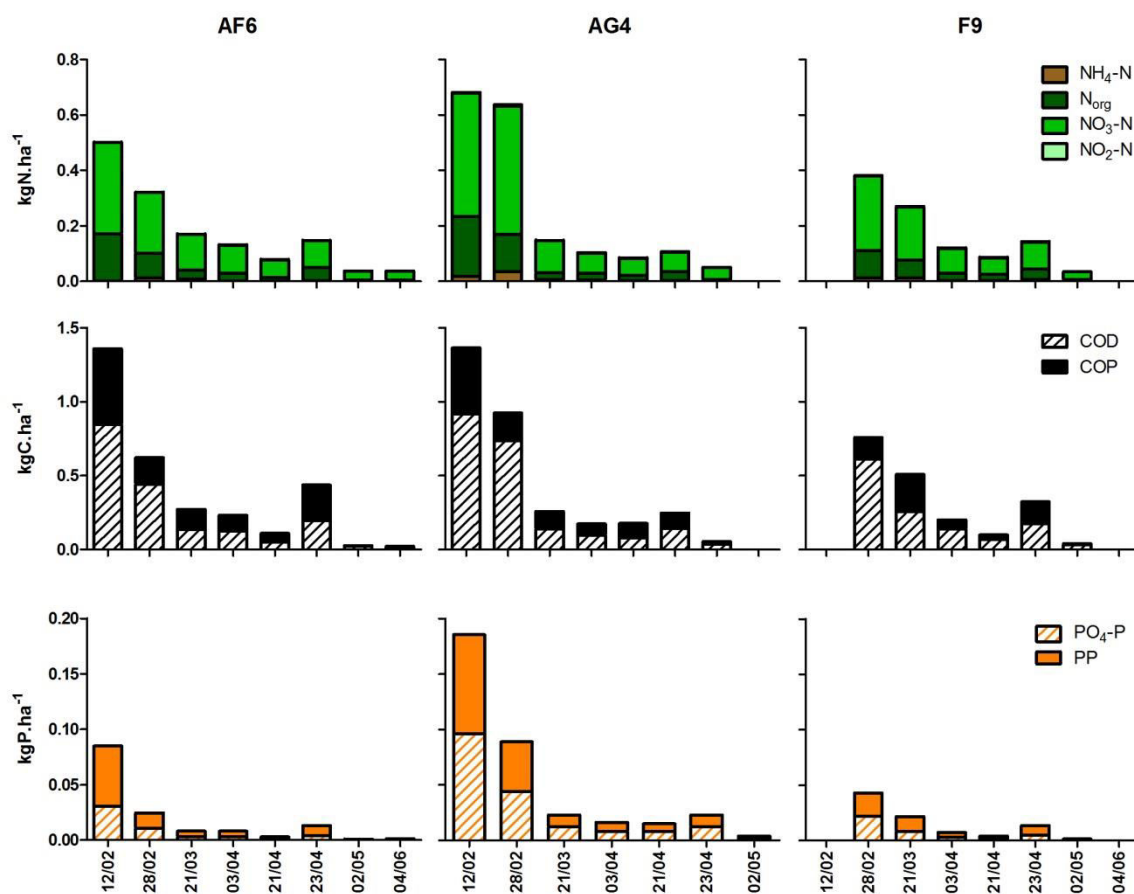


Figure 73 Flux absolus spécifiques de nutriments aux stations AF6, AG4 et F9 pendant les 8 crues échantillonnées durant la période Février-Juin 2014

4.5.1.2 Flux « relatifs »

Les flux relatifs sont calculés en comparant les flux absolus de crue au flux avant chaque crue estimé à partir de l'échantillon prélevé avant l'évènement (cf. section 2.5.2.5). Pour certaines crues, aucun échantillon avant-crue n'a été prélevé, soit parce que l'échantillonnage a été déclenché par la montée de l'eau, soit parce que l'eau nouvelle de l'évènement pluvieux précédent contribuait encore au débit total au moment de la crue. Les résultats de cette section ainsi que la littérature (cf. section 1.2) montrent que les formes dissoutes de nutriments sont peu influencées par l'eau nouvelle au début de la crue. Les

formes particulières, a contrario peuvent être fortement influencées par cette contribution ou la resuspension des sédiments dans la rivière. Les concentrations en nutriments dissous sont donc considérées à partir de la concentration de l'échantillon avant-crue, tandis que les concentrations en nutriments particuliers sont calculées à partir des relations linéaires observées dans la section 3.4.5. Dans le cas de deux crues successives, le flux de référence avant-crue du premier événement est utilisé pour les deux crues.

La Figure 74 présente les résultats de cette analyse. Cette représentation permet d'estimer l'impact d'une crue par rapport à un état stable du cours d'eau (temps sec) au moment où la crue se produit. Dans la section précédente, l'analyse des flux produit par les crues étudiées montrait que les deux premières crues (sur 8) qui se produisent en février représentent plus de 50 % du flux total sur toutes les crues échantillonnées. Ces crues se produisent à une période où les débits du cours d'eau dans un état stable (temps sec) sont importants du fait de la recharge hivernale de la nappe souterraine. De Mars à Juin, les débits du cours d'eau par temps sec diminuent de façon exponentielle du fait de pluies moins fréquentes et de la vidange de la nappe. Ainsi, les crues qui se produisent pendant cette période peuvent avoir une importance relative plus importante sur l'export de nutriments par rapport à l'état stable du cours d'eau (temps sec).

Le flux relatif calculé, contrairement au flux absolu, montre l'importance relative des crues de printemps (qui se produisent pendant la période de fertilisation) sur les flux de nutriments.

Comme observé dans la section précédente, les flux d'azote sont en majorité dus à l'export de nitrates et d'azote organique. Or, les concentrations en $\text{NO}_3\text{-N}$ diminuent au cours de la crue à la fois par dilution et par consommation, tandis que les concentrations en N_{org} augmentent systématiquement au cours des crues. Le calcul des flux relatifs montre que pour la plupart des crues, les différents processus d'export, de rétention ou de transformation s'équilibrent globalement (un jour de crue équivaut à un jour de temps sec). Pour la station AG4, l'export d'azote est environ 4 fois plus important lors des crues du 21/03 et du 21/04 que pendant la période de temps sec entre les deux crues.

Le flux relatif de carbone sur les deux premières crues (février) est faible (équivalent à moins de 5 jours de temps sec sur les 3 stations) comparé aux crues printanières, malgré un flux absolu beaucoup plus important, ce qui montre que les processus de drainage des différents horizons organiques du sol sont prépondérants dans l'export de carbone. Les

crues printanières peuvent cependant exporter jusqu'à 20 fois plus de carbone (1 jour de crue = 20 jour de temps sec) que le débit de base (station AG4).

Enfin, le phosphore est majoritairement exporté pendant les crues dans les bassins versants non influencés ou très peu influencés par des sources ponctuelles (cf. sections 1.2.3 et 3.4.5). Les flux relatifs peuvent donc atteindre jusqu'à plus de 100 fois (114) le flux observé par temps sec à la station AG4 (21/04) et jusqu'à 46 fois sur la station AF6 (23/04). L'export de P à la station F9, influencée par des sources ponctuelles (STEP), semble moins sensible aux crues mais atteint tout de même un équivalent de 26 jours de temps sec pour 1 jour de crue (23/04).

Globalement, les crues ont donc peu d'influence relative sur l'export d'azote mais une influence importante sur l'export de carbone voire très importante sur l'export de phosphore.

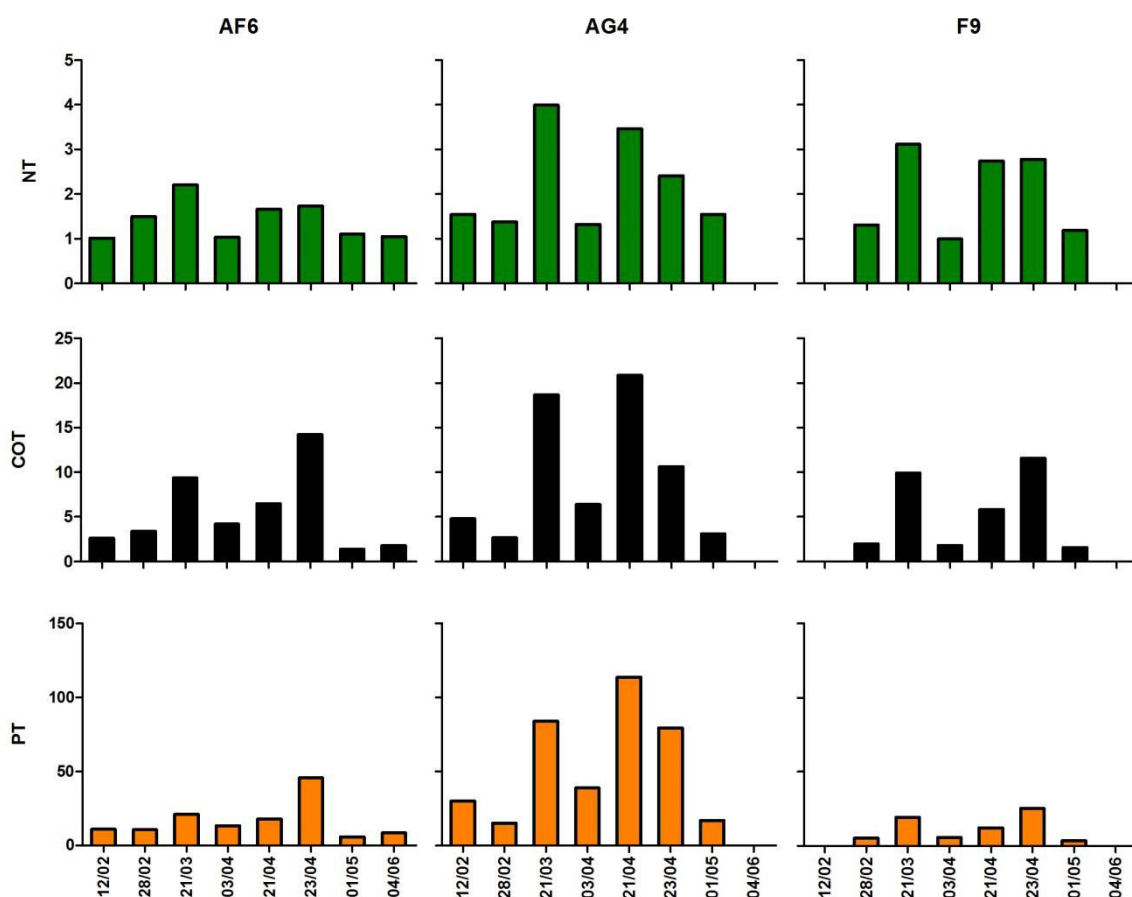


Figure 74 Flux relatifs de nutriments (ratio du flux absolu de crue et du flux de base avant-crue) aux stations AF6, AG4 et F9 pendant les 8 crues échantillonnées durant la période Février-Juin 2014

4.6 Contribution au transport solide

L'examen des spectres UV permet d'apporter des informations sur la dynamique du transport solide pendant les crues. La Figure 75 montre l'évolution des spectres UV entre 250 et 350 nm, pour la station AF6.

L'allure des spectres dans ce domaine spectral est principalement liée à la réponse des particules (MES et colloïdes) ainsi qu'à la matière organique, à un degré moindre (Thomas and Burgess, 2007). Les faisceaux obtenus sont très divers en termes de dispersion et les valeurs d'absorbance sont fortement liées au débit de la rivière. On distingue cependant au moins deux allures de spectres (par exemple pour la crue du 23/04), l'une linéaire de faible pente et l'autre avec un très faible épaulement.

La dérivée seconde a déjà permis une différenciation des spectres par temps sec (cf. section 3.4.5). La normation des spectres peut aider à une meilleure interprétation par temps de pluie. En effet, la normation permet de s'affranchir de la dilution due aux variations de débit.

La Figure 76 fait apparaître des points isobestiques (cf. section 2.5.1) sur toutes les crues, sauf celle du 04/06 caractérisée par une très faible variation des débits et donc de la qualité de l'eau. L'apparition d'un point isobestique latent après normation révèle la présence de deux composés ou pseudo composés dont les proportions varient (Pouët et al., 2004) notamment selon les conditions de débit. Les réponses UV des pseudo composés (type MES) correspondent aux deux spectres extrêmes du faisceau.

Comme l'ont montré Berho et al. (2004), le premier spectre quasi linéaire et de pente faible est lié aux MES dont la réponse spectrale suit une loi de diffusion/diffraction de type Mie, alors que le deuxième spectre est lié à la présence de colloïdes avec une réponse spectrale plus accentuée due à une diffusion de type Rayleigh. Tout spectre du faisceau peut être exprimé comme une combinaison linéaire des deux types de spectres. Les coefficients de chaque type de spectre permettent pour un échantillon donné de suivre l'évolution des différentes fractions solides (prédominance des MES ou des colloïdes).

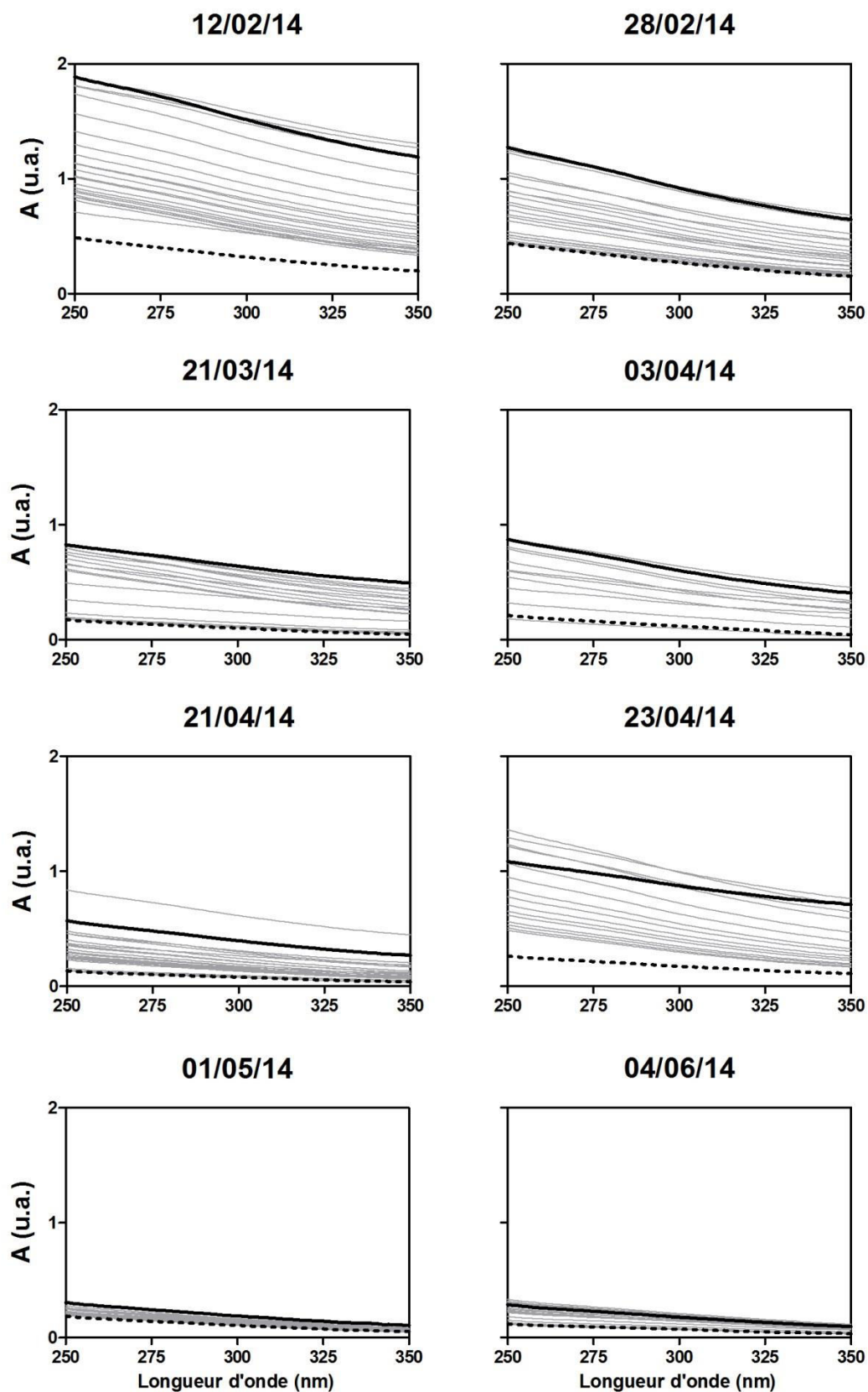


Figure 75 Spectres bruts entre 250 et 350 nm des échantillons de crues de la station AF6 lors de la période Février-Juin 2014 (spectre pointillé : débit de base ; spectre noir : débit maximum)

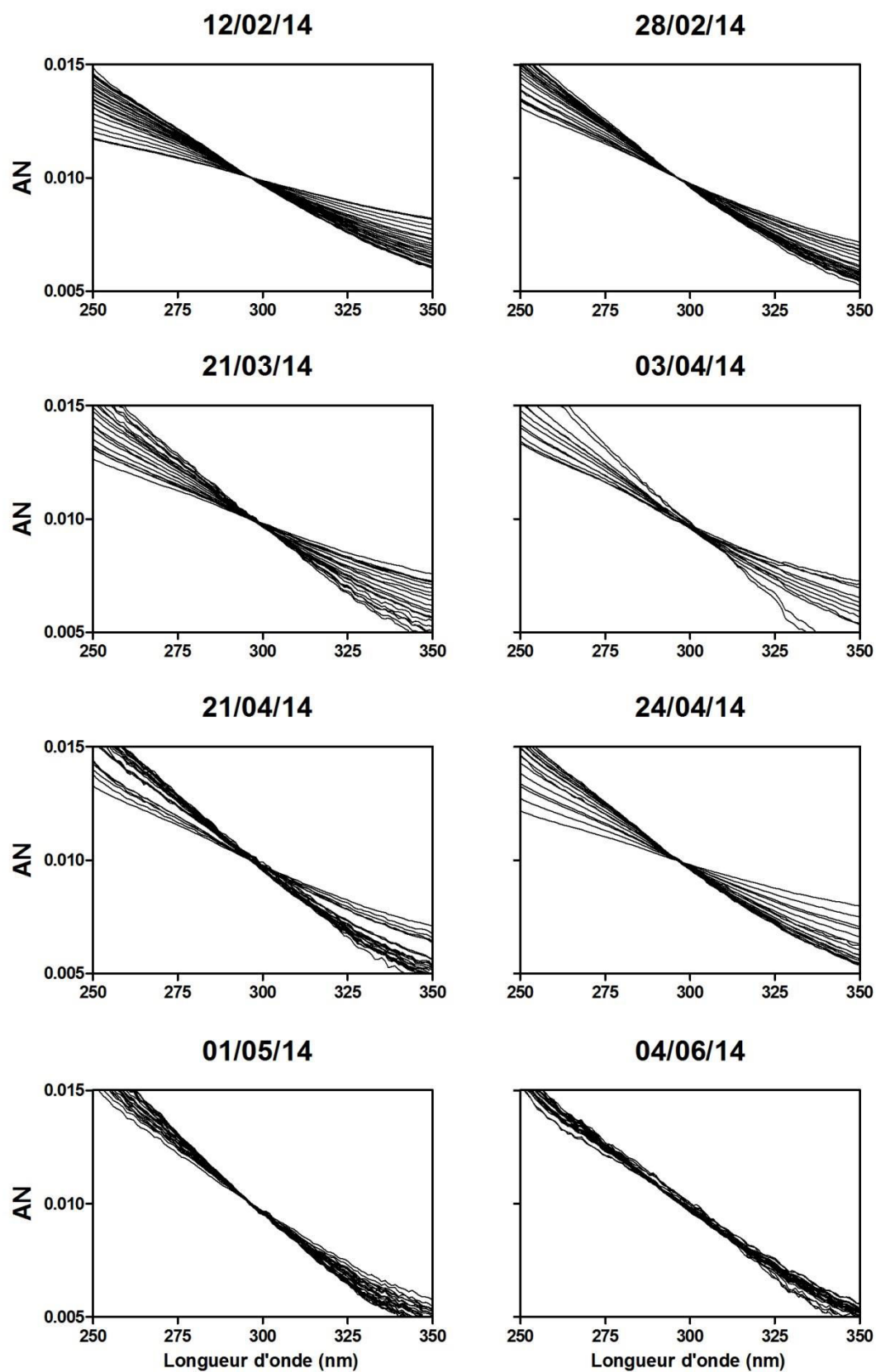


Figure 76 Spectres normés entre 250 et 350 nm des échantillons de crues de la station AF6 lors de la période Février-Juin 2014

En l'absence de la connaissance des spectres de référence correspondant aux deux types de particules pour notre zone d'étude, les spectres extrêmes des faisceaux normalisés peuvent être pris comme une estimation des spectres de référence, le spectre le plus linéaire, de plus faible pente pour les particules les plus grosses et le spectre le plus pentu (et d'absorbance maximale à 250nm) pour les colloïdes. Les coefficients respectifs des deux spectres de référence peuvent être ensuite aisément calculés pour chaque spectre intermédiaire, considérant que tout spectre est une combinaison linéaire de spectres de référence (Thomas et al., 1993).

A titre d'exemple, la Figure 77 présente l'évolution de ces coefficients, ainsi que de la turbidité et des débits pour les deux crues du 28/02 et du 21/03. Lors de la crue de février, le débit est fort (fin d'hiver) et les pics de turbidité et coefficients « MES » précèdent celui du débit, contrairement à la crue de mars pour laquelle les pics sont simultanés. Le coefficient « colloïdes » quant à lui diminue au moment du pic de crue pour augmenter fortement pendant la décrue et ceci dans les deux cas. Les MES et la turbidité commencent à décroître juste avant le débit maximum et tendent ensuite vers des valeurs proches des valeurs initiales, comme pour le débit. Les différences observées entre les crues d'hiver et de printemps pourraient s'expliquer notamment par les différentes conditions hydrologiques, le comportement des sédiments dans la rivière et la qualité du sol à la fin de l'hiver et au printemps après épandages.

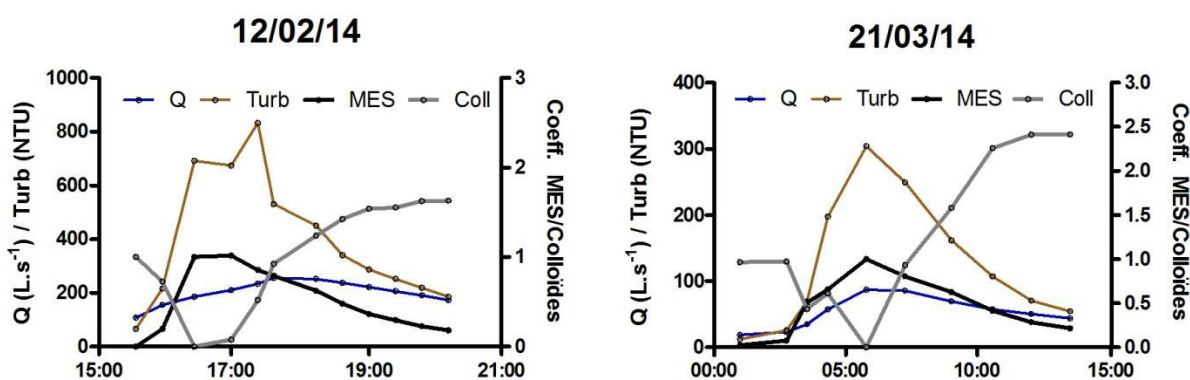


Figure 77 Evolution des coefficients de MES et de colloïdes, du débit et de la turbidité pendant les crues du 12/02/14 et 21/03/14 (Q : Débit ; Turb : Turbidité ; MES : Matières en Suspension ; Coll : Colloïde ; Coeff. : Coefficient)

La Figure 77 montre que les particules présentes dans les eaux avant les crues sont majoritairement des colloïdes et que ceux-ci semblent disparaître au maximum de turbidité. L'entraînement des MES lors des crues pourrait s'accompagner du piégeage des colloïdes, notamment par des phénomènes de coagulation-floculation. En décrue, les MES décantent.

Par contre, une partie importante des colloïdes restent en suspension, ce qui pourrait indiquer des transferts latéraux de particules fines, plus lents que les transferts par ruissellement de surface (échelle du jour, indiqués notamment par une coloration toujours importante de l'eau après la crue). Ces transferts latéraux, peu étudiés jusqu'à maintenant, devraient faire l'objet de recherches approfondies.

Ces résultats montrent également les limites de la mesure de turbidité qui bien que fortement corrélée à la mesure de MES, ne permet pas la prise en compte des fractions fines des particules avant ou après une crue. Cette remarque peut avoir des conséquences importantes sur le contrôle sanitaire pour lequel la turbidité représente un paramètre important.

La généralisation de cette approche ainsi qu'une exploitation approfondie de ces résultats pourraient permettre une meilleure compréhension de la signification de la turbidité et de la dynamique de transfert des nutriments et autres contaminants associés aux particules.

4.7 Conclusion

L'étude des principales crues survenues lors de la période Février-Juin 2014 (correspondant à la sortie d'hiver et à la période de fertilisation printanière précédant le développement des algues vertes) montrent l'importance d'étudier ces événements afin de mieux comprendre les transferts de nutriments dans les bassins versants et de prioriser les actions de remédiation. Le comportement hydrologique de trois stations de prélèvements différentes sur un même bassin versant (2 sous-bassins fortement influencés par le drainage artificiel agricole plus l'exutoire), la dynamique des nutriments dissous et particuliers, ainsi que les relations entre nutriments et le calcul de flux à ces stations ont été évaluées lors de 8 crues. La mesure haute fréquence a également été utilisée à l'exutoire du bassin versant afin de caractériser les transferts de nitrates en fonction des conditions hydrologiques.

La différence de comportement hydrologique entre les 3 stations rend complexe la comparaison de la dynamique des nutriments. En effet, en fonction des chemins hydrologiques contribuant majoritairement à l'écoulement et aux phénomènes de resuspension des sédiments du lit de la rivière, les sources de nutriments et donc leur dynamique peuvent être très différentes. En particulier, les concentrations maximales en nutriments sont plus faibles à l'exutoire, ce qui est probablement dû à la fois à un effet d'échelle et à une sensibilité plus importante des sous-bassins versants aux transferts rapides. De plus, la présence de sources ponctuelles sur le bassin versant et non sur les deux sous-bassins versants agricoles étudiés implique des dynamiques différentes, notamment en ce qui concerne le phosphore. Une des hypothèses de ces différences est l'hétérogénéité de la pluviométrie sur le territoire, couvert par une seule station de mesure.

L'étude des sens d'hystérésis de tous les nutriments pendant les crues permettent de dégager des comportements parfois systématiques (hystérésis horaire des $\text{NO}_3\text{-N}$ et antihoraire du COD en fonction débit et de la contribution de l'eau nouvelle), parfois variables (hystérésis antihoraire de $\text{PO}_4\text{-P}$ en fonction du débit et horaire en fonction de l'eau nouvelle, quoi que plus variable) et parfois avec une logique chronologique (hystérésis horaire en février et mars en fonction du débit puis antihoraire, et horaire systématiquement en fonction de la contribution d'eau nouvelle pour le COP, le PP et la turbidité). En ce qui concerne les nitrates, la dynamique des concentrations est due à la fois à l'effet de dilution par la contribution d'eau nouvelle et d'atténuation naturelle par l'apparition de phénomènes d'assimilation ou de dénitrification. La dynamique du COD est liée majoritairement au drainage d'horizons de sols chargés en carbone organique, ainsi

qu'au ruissellement de surface. Le comportement particulier du $\text{PO}_4\text{-P}$ par rapport au COD peut être interprété comme la prépondérance de la contribution d'eau nouvelle ou de la resuspension dans l'export de ce nutriment pendant les crues, par rapport au drainage d'horizons de sols plus chargées en phosphore. Enfin, la dynamique des nutriments particuliers ainsi que de la turbidité, qui suit une logique chronologique pendant la période étudiée, semble indiquer un phénomène de « switch » entre la prépondérance de la resuspension des sédiments et la prépondérance de l'apport de nutriment par la contribution d'eau nouvelle (ruissellement de surface). Cependant, la part relative de ces deux processus devrait être explorée plus précisément pour conclure sur l'impact relatif des pratiques agricoles directes (via le ruissellement de surface) et historiques (via la resuspension) pendant cette période.

L'étude des flux absolus et relatifs de nutriments pendant la période étudiée permet de dégager plusieurs conclusions et questionnements sur les transferts de nutriments. Les deux premières crues de sortie d'hiver (Février) produisent la grande majorité des quantités de nutriments exportées en période de pluie vers la baie (plus de la moitié du total des 8 crues). Cependant, elles ont un impact relatif moindre que les crues printanières si l'on considère le flux de nutriments en conditions stables (temps sec) au moment où elles se produisent. Ainsi, la diminution des flux de nutriments lors des crues printanières après épandages pourrait être déterminante dans l'amélioration des actions de remédiation. Les flux relatifs d'azote en crue ont un impact modéré sur l'export total d'azote du fait de l'atténuation naturelle d'une partie de ce flux notamment par les organismes dénitrifiants. A contrario, les flux de carbone et de phosphore en crue constituent la majorité des apports à la baie.

La contribution de chaque forme de nutriments révèle la prépondérance des nitrates dans l'export d'azote en crue malgré les effets de dilution et de d'atténuation de ceux-ci et de l'augmentation systématique des concentrations en azote organique. Cette dernière forme peut représenter jusqu'à 34 % du flux total d'azote en crue et sa contribution diminue généralement chronologiquement de l'hiver vers l'été. Malgré les quantités de fertilisants organiques épandus pendant la période, cette forme reste minoritaire et ne semble pas affectée par les périodes de plus forte fertilisation. En ce qui concerne le le carbone organique et le phosphore, les formes particulières peuvent être équivalentes voire supérieures en quantité par rapport aux formes dissoutes, ce qui révèle l'importance de prendre en compte ces formes particulières lors des crues pour évaluer précisément l'export total de nutriments. Ces formes étant liées à l'érosion des sols, avec un effet

« historique » ou retard (ruissellement, sédimentation puis resuspension) ou direct (ruissellement), il semble crucial d'améliorer les pratiques liées au travail du sol ainsi que les aménagements de bord de parcelles afin de limiter au maximum les pertes de nutriments par cette voie hydrologique.

La mesure haute fréquence par spectrophotométrie UV des nitrates lors de 12 crues (dont 3 communes avec les prélèvements automatiques) de Janvier à Avril 2014 révèlent plusieurs tendances des concentrations en fonction du débit. Globalement, lorsque le débit est faible à modéré (sur le Frémur, estimé inférieur à 2000 L.s^{-1}), l'abattement maximum des concentrations en nitrates est dû à la fois à des processus de dilution par la contribution de l'eau nouvelle et à la fois à l'atténuation naturelle des nitrates notamment par dénitrification. Lors de forts débits (sur le Frémur, $> 2000 \text{ L.s}^{-1}$), l'augmentation des surfaces potentielles de dénitrification en contact avec l'eau de la rivière rend majoritaire le processus d'atténuation des nitrates par rapport à la dilution. Ainsi, c'est le débit maximum qui détermine l'abattement maximum des concentrations en nitrates.

L'exploitation complémentaire des spectres UV dans le domaine d'absorption des particules, entre 250 et 350 nm permet également de suivre l'évolution des matières en suspension et des colloïdes, et de mettre en évidence leur dynamique d'entraînement pendant une crue. Une exploitation approfondie de ces résultats pourraient permettre une meilleure compréhension de la signification de la turbidité et de la dynamique de transfert des nutriments associés aux particules.

Enfin, malgré l'amendement des parcelles agricoles en fertilisants minéraux (rapidement mobilisables) et en fertilisants organiques durant la période d'expérimentation, et une sensibilité aux transferts rapides à priori importante aux stations des deux sous bassins versants drainés étudiés (AG4 et AF6), il semble difficile d'établir un lien entre les pratiques de fertilisation directe et les transferts rapides de nutriments durant cette période. L'évaluation de la contribution de certains processus hydrologiques pendant les crues ainsi que l'amélioration de l'accès aux données précises sur les pratiques agricoles mises en œuvre, pourrait cependant aider mieux identifier les pratiques agricoles qui ont un impact directes sur les transferts rapides pendant cette période à risque.

Recommendations

5 Recommandations

La synthèse bibliographique des sources et des mécanismes de transferts des nutriments dans les bassins versants, ainsi que les résultats issus de ce travail de thèse permettent d'émettre un certain nombre de recommandations qui concernent tous les acteurs impliqués dans la gestion de l'eau sur les territoires. Ces recommandations s'articulent autour des pratiques agricoles, de l'assainissement et de la capacité tampon des bassins versants, ainsi que sur les mesures de qualité de l'eau et la disponibilité des données utiles à une meilleure compréhension des phénomènes liés à l'export de nutriments.

Pratiques agricoles

Concernant l'azote, les transferts verticaux (lents) de $\text{NO}_3\text{-N}$ vers les eaux souterraines apparaissent plus importants que les transferts de surface ou de subsurface (rapides). En effet, malgré d'importantes quantités de nitrates exportées par les drains ou le ruissellement durant les crues, cet export est susceptible d'être en partie atténué par le bassin versant et constitue tout au plus l'équivalent de quelques jours d'export par temps sec. Les pratiques agricoles visant à limiter les transferts lents sont donc à privilégier. Il s'agit moins de limiter la fertilisation que de mettre en place une fertilisation équilibrée et ajustée aux besoins des plantes tant en quantité qu'en période d'apport. La liste des facteurs principaux à prendre en compte pour limiter ces transferts est notamment reportée dans le Tableau 1 de ce mémoire (section 1).

Les pratiques agricoles ayant pour but de limiter l'érosion des sols (ex : aménagement de bords de parcelles, travail du sol) sont déterminantes toute l'année, car les nutriments issus de cette érosion et associés ou non aux particules sont soumis à des processus de rétention/resuspension une fois dans le cours d'eau. Ainsi, les pratiques antérieures peuvent avoir un rôle dans l'export de nutriments au moment propice à la pousse des algues vertes dans la baie. Ces pratiques concernent particulièrement le phosphore et le carbone. Etant donné l'effet relatif très important des crues printanières sur ces deux nutriments, les pratiques visant à limiter l'export par ruissellement ou écoulement de drains pendant cette période pourraient cependant être déterminantes dans la diminution de l'export de nutriments pendant le développement des algues. A cet effet, il faut rappeler l'importance des techniques de travail du sol, et notamment l'importance du sens de labour qui doit être perpendiculaire et non parallèle à la pente de la parcelle. De plus, l'épandage de fertilisants,

notamment facilement mobilisables doit absolument être évité avant les pluies supérieures à 5 mm prévues par Météo France.

Assainissement

Globalement, l'impact de l'assainissement collectif sur l'export d'azote est peu important par rapport aux sources diffuses, sur la zone et la période étudiée. Cependant, certains dysfonctionnements de STEP révèlent l'importance des investissements effectués pour améliorer leur fonctionnement et le rendement d'épuration en termes de quantité et de paramètres (étapes de dénitrification et déphosphatation par exemple), surtout lors de la période estivale. Par exemple, la STEP de Binic, dont les travaux de modification ont été effectués dans le courant de l'été 2013 rejetait un effluent dont la concentration a pu atteindre 100 mg. L⁻¹ d'azote total jusqu'en août 2013, mais seulement 2 mg.L⁻¹ d'azote total en octobre 2013.

Concernant le phosphore, l'analyse du type des traitements liés aux STEP de faibles tailles ainsi que les mesures effectuées par temps sec dans les sous bassins versants concernés montrent que les sources ponctuelles peuvent être très importantes dans l'export total de phosphore pendant l'année.

Enfin, l'impact des installations d'assainissement non collectif sur les flux de nutriments n'a pas pu être évalué. Le nombre d'habitations possédant une ANC est important sur ces deux bassins versants ruraux et ces installations traitent généralement pas ou peu l'azote et le phosphore. Ces systèmes exportent des nutriments majoritairement par transferts verticaux, et ne peuvent être évalués que par traçage des sources dans les eaux souterraines. Leur impact serait donc à mieux cerner, prioritairement en zone littorale pour permettre une conclusion fiable quant à leur participation aux phénomènes d'exports de nutriments, ainsi qu'à l'estimation du risque de contamination microbienne associé.

Capacité tampon du bassin versant

L'analyse spatio-temporelle des concentrations en nitrates et carbone organique dissous pendant la période estivale montre l'importance des sous bassins versants à fort potentiel dénitrifiant sur la diminution des concentrations en NO₃-N du cours d'eau principal. Les zones humides, dont le pouvoir épurateur est étudié depuis plusieurs dizaines d'années sont un élément important des actions de remédiation dans les bassins versants. Les résultats de

cette étude rappellent l'importance d'entretenir les zones existantes et de restaurer les zones humides naturelles qui ont pu être artificialisées encore récemment.

Qualité de l'eau

Les différentes expérimentations révèlent l'importance d'analyser toutes les formes de nutriments lors des événements de crue, dans les bassins versants influencés par des sources ponctuelles ou dans le cas de zones humides importantes. Les suivis par les organismes de bassins versants incluent la plupart du temps l'analyse seule des nitrates mais devraient également intégrer au moins l'analyse de l'azote Kjeldahl en plus pour certaines stations et par temps de pluie.

La production de données à haute fréquence est coûteuse et limite donc l'analyse spatio-temporelle de l'export de nutriments. Les différentes exploitations d'une même mesure par spectrophotométrie UV montre les avantages d'une telle technique au niveau pratique dans les bassins versants. D'une part, elle permet une très bonne estimation des concentrations en nitrates contrairement aux tests par bandelettes dont les marges d'erreurs sont importantes. D'autre part, elle permet d'estimer les concentrations en carbone organique, paramètre peu étudié dans les bassins versants et pourtant essentiel à la compréhension des mécanismes de transferts de l'azote à l'échelle du bassin versant. Enfin, les méthodes classiques d'exploitation du spectre ainsi que les indices UV peuvent apporter des informations qualitatives supplémentaires pour la compréhension du fonctionnement des bassins versants. Ainsi, l'indice UV DSA₂₇₀ a été identifié comme indiquant potentiellement une part importante de carbone assimilable par les microorganismes dénitrifiants dans les bassins versants. L'utilisation de cet indice pour l'identification de « zones clés » à restaurer en priorité pourrait permettre une meilleure efficacité des actions de remédiations liées à la restauration des paysages naturels ayant une « capacité tampon » importante.

Par ailleurs, les résultats obtenus montrent l'importance du suivi des crues printanières dont l'impact relatif par rapport au temps sec peut être important en période de reprise de la végétation.

Disponibilité des données

On peut s'étonner dans un contexte aussi polémique que les bassins versants à algues vertes, du peu de transparence et d'accès aux données d'assainissement et aux données agricoles. La société a besoin de réponses concrètes à des questions environnementales et la

question de l'impact de l'assainissement collectif et non collectif est régulièrement mise sur la table par les détracteurs des conclusions scientifiques. Au vu des budgets consacrés aux actions de remédiation (ex : plan algues vertes), il apparaît comme une évidence que l'amélioration de l'accès à des données homogènes et précises sur les territoires peut largement participer à l'amélioration des connaissances, à la priorisation des actions et à l'acceptation des conclusions scientifiques par les acteurs du territoire. La production de données publiques ne doit plus être seulement liée à une obligation réglementaire mais doit se concevoir comme un outil d'analyse environnementale, facilement utilisable par les organismes de recherche et les organismes en charge de la gestion de l'eau, que ce soit à des fins environnementales ou sanitaires. Elle doit être adaptée aux enjeux particuliers des territoires et être assez précise pour répondre aux questions posées. Dans le cas de données produites et détenues par des acteurs privés, comme c'est le cas pour les données agricoles, un partenariat avec les organisations professionnelles doit permettre d'obtenir des données suffisamment représentatives des pratiques réalisées sur les bassins versants.

Conclusions et perspectives

6 Conclusion et perspectives

Les objectifs de ce travail étaient d'évaluer la temporalité des transferts de nutriments dans les bassins versants à algues vertes à travers principalement l'étude de deux périodes « à risque », liées au développement des algues vertes. Ces deux périodes sont 1) la période estivale (mai-août), période de développement des algues, de faibles débits dans les cours d'eau et d'impact relatif des sources ponctuelles plus important sur l'export de nutriments ; 2) la période de fertilisation printanière (février-juin) avant le développement des algues.

La temporalité des transferts de nutriments est une problématique très large et regroupe donc de nombreuses questions scientifiques, à différentes échelles spatio-temporelles. Aussi, certains points n'ont pas pu être approfondis par manque de temps lié aux contraintes du projet et au temps nécessaire à la production des données de qualité de l'eau. Les résultats obtenus confirment pour une part un certain nombre de résultats de la littérature. D'autre part, il met en lumière la relation carbone/nitrates, jusqu'à présent peu étudiée à différentes échelles spatio-temporelles et pendant des événements pluvieux, qui semble pourtant primordiale dans la compréhension des phénomènes d'export de nitrates à l'échelle de l'année. Enfin, l'analyse de toutes les formes de nutriments révèle l'importance des formes particulières issues de l'érosion des sols. Ces résultats soulèvent donc des nombreuses questions de recherche qui mériteraient un approfondissement afin d'améliorer la connaissance des transferts de nutriments dans les bassins versants et prioriser les actions de remédiations.

Un certain nombre d'observations reportées dans la littérature ont été confirmées par les résultats obtenus ou ont permis d'émettre des hypothèses. A titre d'exemple, l'export d'azote est réalisé majoritairement sous forme nitrique que ce soit par temps sec ou en crue, sur des bassins versants de taille moyenne. De même, l'export de carbone et de phosphore est principalement lié aux événements de crue dans les bassins versants non soumis à des sources ponctuelles.

Une relation forte est observée entre les concentrations en carbone organique dissous et en nitrate, à la fois par temps sec et en crue sur toutes les stations de prélèvement étudiées. Cette relation, peu étudiée dans la littérature suggère que les processus de transformations contrôlent majoritairement l'export de nitrates par les cours d'eau à l'échelle de l'année. Toutefois, la nature du carbone organique est très complexe et toutes les formes ne sont pas assimilables par les organismes. Une hypothèse de ce travail est que plus

il y a de carbone organique disponible, plus la quantité de carbone organique assimilable par les organismes dénitrifiants est importante. C'est cette quantité qui contrôlerait la transformation des nitrates drainés par les eaux souterraines juste avant d'atteindre le cours d'eau (zone riparienne), ou dans le cours d'eau par temps sec. L'indice UV DSA₂₇₀ pourrait indiquer l'importance de ce carbone assimilable dans les eaux de surface. Par temps de pluie, les processus de transformations des nitrates semblent être prépondérants lors des forts débits par rapport à la dilution par l'eau nouvelle, du fait de l'augmentation des surfaces de contact entre l'eau de rivière et les zones potentiellement dénitrifiantes.

Les différentes proportions de chaque forme de nutriments sont relativement constantes par temps sec. Les nitrates constituent la très grande majorité de l'export d'azote l'été, sauf dans le cas de rejets importants de STEP ou de production d'azote organique par les zones humides. Le carbone organique dissous est également la forme majoritaire par temps sec et il existe une relation linéaire entre le COD et le COT. Les proportions entre le phosphore particulaire et le phosphore dissous sont plus variables par temps sec et sont notamment contrôlées par les rejets de STEP.

Par temps de pluie, les concentrations de toutes les formes de nutriments augmentent à l'exception des nitrates. Les proportions des formes particulières sont plus importantes et peuvent même devenir majoritaires sur certaines crues. Une question importante réside dans l'identification des sources des formes particulières de nutriments pendant les crues printanières. Celles-ci peuvent en effet provenir de la resuspension des sédiments ou de l'érosion des sols par le ruissellement de surface. Or, les facteurs qui influencent ces processus sont très liés (augmentation du débit et augmentation de la contribution d'eau nouvelle). Une hypothèse est que les concentrations en nutriments particuliers pendant les crues de sortie d'hiver sont majoritairement contrôlées par la resuspension des sédiments, du fait de forts débits dans les cours d'eau et de l'absence d'épandages agricoles, tandis que les concentrations en nutriments particuliers pendant les crues printanières sont majoritairement contrôlées par la contribution d'eau nouvelle et donc l'érosion des sols après épandages d'engrais sur les parcelles agricoles. Cette hypothèse devrait toutefois être vérifiée par des expérimentations complémentaires impliquant des traceurs distinguant chaque source. Enfin, l'azote organique peut représenter jusqu'à 34 % de l'export d'azote pendant les crues étudiées dans certains sous bassins versants. Cependant, l'origine et le transfert de cette forme d'azote serait à mieux cerner, car aucun lien avec le calendrier de fertilisation n'a pu être établi dans le cadre de cette étude.

En termes de flux de nutriments, l'estimation des flux absolus de crue, correspondant à la quantité de nutriment exportée par les rivières en crue à un instant t montre que les crues hivernales exportent la grande majorité du total des nutriments exportés pendant les crues étudiées. A contrario, l'analyse des flux relatifs correspondant au rapport entre le flux absolu de crue et le flux absolu avant-crue, montre que l'effet relatif des crues printanières sur l'export de nutriments des cours d'eau au moment où chaque crue se produit, est plus important que pour les crues hivernales. Ces deux estimations des flux montrent l'intérêt d'étudier la temporalité de l'export de nutriments dans les bassins versants, en relation avec la temporalité de l'absorption des nutriments par les algues vertes dans la baie, notamment en période de reprise de végétation avec un impact relatif des crues printanières qui peut donc être très important.

La relation entre les différentes observations liées à la qualité de l'eau (à la fois par temps sec et par temps de pluie) et à l'occupation du sol détaillée des deux bassins versants a été peu étudiée dans ce mémoire. Ce travail mériterait cependant une recherche approfondie pour identifier les zones-clés où les actions de remédiations doivent être effectuées en priorité. Notamment, les travaux précis de terrain d'identification des zones humides sur les bassins versants devraient être mis en relation avec la typologie de station définie dans le cadre de cette étude. Le jeu de données produit pourrait également permettre une analyse statistique des facteurs liés à l'occupation du sol détaillée (positionnement des différents usages de terres, types de zones humides, topographie,...).

Cette étude confirme l'intérêt de la mesure haute-fréquence pour l'analyse de l'export de nutriments pendant les crues. Les données obtenues ont permis de mettre en évidence les différentes tendances des concentrations en $\text{NO}_3\text{-N}$ en fonction du débit. On peut ainsi distinguer les crues dont le débit est faible à modéré, pour lesquelles la dilution des concentrations en $\text{NO}_3\text{-N}$ par l'eau nouvelle est prépondérante dans l'abattement des concentrations pendant la crue, et les crues dont le débit est important (i.e. $> 2 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ sur le Frémur) pour lesquelles les processus de consommation des nitrates dans le bassin versant lors des fortes crues sont prépondérants (augmentation des surfaces de contact entre la rivière et des zones de dénitrification potentielle). Cette observation implique que les crues printanières et estivales (période de développement des algues) bénéficient d'une atténuation des concentrations en $\text{NO}_3\text{-N}$ moindre que pendant les crues d'hiver.

Les données haute-fréquence, fastidieuses à traiter étant donné les nombreuses pannes de matériels et conditions défavorables lors de cette étude, n'ont toutefois pas toutes été

analysées. Elles pourraient cependant aider à améliorer la compréhension des phénomènes transitoires dans les bassins versants, notamment en comparant les événements de crue dans les bassins versants de l'Ic et du Frémur et en étudiant les relations entre les nitrates et le carbone organique durant tous les événements échantillonnés.

Les perspectives de ce travail sont multiples. Au niveau pratique, il doit contribuer à l'amélioration des pratiques agricoles par la prise en compte des nombreux paramètres intervenants dans l'export de nutriments pendant l'année, pour une part liés à des pratiques historiques et pour une autre part à des pratiques directes. Quel que soit le mode de production, l'agriculture a un impact négatif sur l'export de nutriments dans les bassins versants par rapport à une zone naturelle, mais l'amélioration des pratiques de sols et l'ajustement de la fertilisation aux besoins des cultures sont autant de façons de limiter les pertes pour l'agriculteur et de concilier rentabilité économique et moindre impact environnemental. De plus, il doit contribuer à la poursuite de l'effort entrepris pour entretenir et restaurer les zones humides naturelles dans les bassins versants, dont le rôle est important dans le contrôle des concentrations en $\text{NO}_3\text{-N}$, qui semble très important notamment au cours de la période estivale. Enfin, l'amélioration des types de traitement utilisés par les stations d'épuration pourrait diminuer de manière significative l'export de phosphore pendant l'année. Au niveau scientifique, les efforts de recherche sur la relation carbone/nitrate et l'identification de la fraction de carbone organique assimilable par les organismes dénitrifiants doivent être poursuivis, notamment à travers la confirmation du potentiel de l'indice UV (DSA_{270}) décrit dans ce mémoire et plus généralement par l'approfondissement des connaissances sur l'origine du carbone organique pendant les crues. Enfin, l'amélioration des connaissances sur l'export de nutriments en crue passe par l'identification précise des sources de nutriments particulières pendant les crues printanières, et notamment l'évaluation des contributions relatives de la resuspension des sédiments et de la contribution d'eau nouvelle à la crue (qui peut elle-même drainer de multiples sources dans le bassin versant). Les résultats obtenus lors de cette étude devraient notamment être mis en relation avec la dynamique des nutriments observée dans l'estran pendant la période de développement des algues vertes (dilution, biodisponibilité, resuspension,...). En effet, plusieurs incertitudes demeurent sur les flux à considérer pour la priorisation des actions. Enfin, un effort d'amélioration de l'accès à certains type de données sur les bassins versants est nécessaire afin d'améliorer la compréhension des transferts de nutriments.

Références

- Aber, J.D., Goodale, C.L., Ollinger, S. V., Smith, M.-L., Magill, A.H., Martin, M.E., Hallett, R. a. and Stoddard, J.L. (2003) Is Nitrogen Deposition Altering the Nitrogen Status of Northeastern Forests?, *Bioscience*, **53**, 375.
- Aitkenhead, J.A. and Mcdowell, W.H. (2000) Soil C : N ratio as a predictor of annual riverine DOC flux at local and global scales tropical estimated the total export of carbon from land to the oceans, *This*, **14**, 127–138.
- Aitkenhead-Peterson, J.A., Alexander, J.E. and Clair, T.A. (2005) Dissolved organic carbon and dissolved organic nitrogen export from forested watersheds in Nova Scotia: Identifying controlling factors, *Global Biogeochem. Cycles*, **19**
- Alexander, R.B., Smith, R. and Schwarz, G. (2000) Effect of stream channel size on the delivery of nitrogen to the Gulf of Mexico, *Nature*, **403**, 758–61.
- Alexander, R.B., Boyer, E.W., Smith, R.A., Schwarz, G.E., Moore, R.B. and Richard, B. (2007) The Role of Headwater Streams in Downstream Water Quality, *J. Am. Water Resour. Assoc.*, **43**, 41–59.
- Allan, J.D. and Castillo, M.M. (2007) *Stream Ecology: Structure and function of running waters*, Springer Science & Business Media.
- Allen, A.P. and Gillooly, J.F. (2009) Towards an integration of ecological stoichiometry and the metabolic theory of ecology to better understand nutrient cycling, *Ecol. Lett.*, **12**, 369–84.
- Allen, B.L. and Mallarino, A.P. (2006) Relationships between Extractable Soil Phosphorus and Phosphorus Saturation after Long-Term Fertilizer or Manure Application, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **70**, 454.
- Alvarez-cobelas, D.G. and Angeler, M. (2012) A worldwide view of organic carbon export from catchments, *Biogeochemistry*, **107**, 275–293.
- Alvarez-Cobelas, M., Angeler, D.G. and Sánchez-Carrillo, S. (2008) Export of nitrogen from catchments: a worldwide analysis, *Environ. Pollut.*, **156**, 261–9.
- Amiotte-suchet, P., Linglois, N., Leveque, J. and Andreux, F. (2007) ¹³C composition of dissolved organic carbon in upland forested catchments of the Morvan Mountains (France): Influence of coniferous and deciduous vegetation, *J. Hydrol.*, **335**, 354–363.
- Amirkolaie, A.K. (2011) Reduction in the environmental impact of waste discharged by fish farms through feed and feeding, *Rev. Aquac.*, **3**, 19–26.
- Anbumozhi, V., Radhakrishnan, J. and Yamaji, E. (2005) Impact of riparian buffer zones on water quality and associated management considerations, *Ecol. Eng.*, **24**, 517–523.
- Andersen, H.E., Kronvang, B., Larsen, S.E., Hoffmann, C.C., Jensen, T.S. and Rasmussen, E.K. (2006) Climate-change impacts on hydrology and nutrients in a Danish lowland river basin., *Sci. Total Environ.*, **365**, 223–37.

- Andersson, H., Bergström, L., Djodjic, F., Ulén, B. and Kirchmann, H. (2013) Topsoil and subsoil properties influence phosphorus leaching from four agricultural soils., *J. Environ. Qual.*, The American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, and Soil Science Society of America, Inc., **42**, 455–63.
- Anisfeld, S.C., Barnes, R.T., Altabet, M. a and Wu, T. (2007) Isotopic apportionment of atmospheric and sewage nitrogen sources in two Connecticut rivers., *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 6363–9.
- Argerich, a, Johnson, S.L., Sebestyen, S.D., Rhoades, C.C., Greathouse, E., Knoepp, J.D., Adams, M.B., Likens, G.E., Campbell, J.L., McDowell, W.H., Scatena, F.N. and Ice, G.G. (2013) Trends in stream nitrogen concentrations for forested reference catchments across the USA, *Environ. Res. Lett.*, **8**, 014039.
- Arrêté du 11 janvier 2007 relatif aux limites et références de qualité des eaux brutes, *Journal officiel de la République Française*.
- Arrêté du 13 juillet 2012 portant classement de salubrité des zones de production des coquillages vivants et des zones de reparcage dans le département des Côtes-d'Armor, *Journal officiel de la République Française*.
- Arrêté du 19 décembre 2011 relatif au programme d'actions national à mettre en oeuvre dans les zones vulnérables afin de réduire la pollution des eaux par les nitrates d'origine agricole, *Journal officiel de la République Française*.
- Arrêté du 23 octobre 2013 modifiant l'arrêté du 19 décembre 2011 relatif au programme d'actions national à mettre en oeuvre dans les zones vulnérables afin de réduire la pollution des eaux par les nitrates d'origine agricole, *Journal officiel de la République Française*.
- Asman, W.E.H., Sutton, M.A. and Schjorring, J.K. (1998) Ammonia : emission , atmospheric transport and deposition, *New Phytol.*, **139**, 27–48.
- Aubert, A. (2013) Analyse des motifs temporels d'une chronique décennale haute-fréquence de qualité de l'eau dans un observatoire agro-hydrologique.
- Aubert, A.H., Kirchner, J.W., Gascuel-Oudou, C., Faucheux, M., Gruau, G. and Mérot, P. (2014) Fractal water quality fluctuations spanning the periodic table in an intensively farmed watershed., *Environ. Sci. Technol.*, **48**, 930–7.
- Badruzzaman, M., Pinzon, J., Oppenheimer, J. and Jacangelo, J.G. (2012) Sources of nutrients impacting surface waters in Florida: a review., *J. Environ. Manage.*, Elsevier Ltd, **109**, 80–92.
- Baker, L.A., Hope, D., Xu, Y., Edmonds, J. and Lauver, L. (2001) Nitrogen Balance for the Central Arizona-Phoenix (CAP) Ecosystem, *Ecosystems*, **4**, 582–602.
- Bass, A.M., Bird, M.I., Liddell, M.J. and Nelson, P.N. (2011) Fluvial dynamics of dissolved and particulate organic carbon during periodic discharge events in a steep tropical rainforest catchment, *Limnol. Oceanogr.*, **56**, 2282–2292.
- Baurès, E., Hélias, E., Junqua, G. and Thomas, O. (2007) Fast characterization of non domestic load in urban wastewater networks by UV spectrophotometry., *J. Environ. Monit.*, **9**, 959–65.

- Baurès, E., Delpla, I., Merel, S., Thomas, M.-F., Jung, a.-V. and Thomas, O. (2013) Variation of organic carbon and nitrate with river flow within an oceanic regime in a rural area and potential impacts for drinking water production, *J. Hydrol.*, **477**, 86–93.
- Beaudoin, N., Saad, J.K., Van Laethem, C., Machet, J.M., Maucorps, J. and Mary, B. (2005) Nitrate leaching in intensive agriculture in Northern France: Effect of farming practices, soils and crop rotations, *Agric. Ecosyst. Environ.*, **111**, 292–310.
- Beck, M.A., Robarge, W.P. and Buol, S.W. (1999) Phosphorus retention and release of anions and organic carbon by two Andisols, *Eur. J. Soil Sci.*, **50**, 157–164.
- Behera, S. and Panda, R.K. (2006) Evaluation of management alternatives for an agricultural watershed in a sub-humid subtropical region using a physical process based model, *Agric. Ecosyst. Environ.*, **113**, 62–72.
- Bendjoudi, H. and Hubert, P. (2002) Le coefficient de compacité de Gravelius: analyse critique d'un indice de forme des bassins versants, *Hydrol. Sci. J.*, **47**, 921–930.
- Bengraïne, K. and Marhaba, T.F. (2003) Using principal component analysis to monitor spatial and temporal changes in water quality, *J. Hazard. Mater.*, **100**, 179–195.
- Bergstrom, A.-K. and Jansson, M. (2006) Atmospheric nitrogen deposition has caused nitrogen enrichment and eutrophication of lakes in the northern hemisphere, *Glob. Chang. Biol.*, **12**, 635–643.
- Berho, C., Pouet, M.-F., Bayle, S., Azema, N. and Thomas, O. (2004) Study of UV–vis responses of mineral suspensions in water, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, **248**, 9–16.
- Bernal, S., Schiller, D., Sabater, F. and Martí, E. (2012) Hydrological extremes modulate nutrient dynamics in mediterranean climate streams across different spatial scales, *Hydrobiologia*.
- Bernhardt, E.S., Likens, G.E., Jr, R.O.H., Buso, D.O.N.C., Fisher, S.G., Burton, T.M., Meyer, J.L., McDowell, W.H., Mayer, M.S., Bowden, W.B., Findlay, S.E.G., Macneale, K.H., Stelzer, R.S. and Lowe, W.H. (2005) Can ' t See the Forest for the Stream? In-stream Processing and Terrestrial Nitrogen Exports, *Bioscience*, **55**, 219–230.
- Bernhardt, E.S., Band, L.E., Walsh, C.J. and Berke, P.E. (2008) Understanding, managing, and minimizing urban impacts on surface water nitrogen loading, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **1134**, 61–96.
- Bertilsson, S., Jones, J., Findlay, S. and Sinsabaugh, R. (2002) *Aquatic Ecosystems: Interactivity of Dissolved Organic Matter: Interactivity of Dissolved Organic Matter*, Academic p., Academic Press.
- Beven, K., Heathwaite, L., Haygarth, P., Walling, D., Brazier, R. and Withers, P. (2005) On the concept of delivery of sediment and nutrients to stream channels, *Hydrol. Process.*, **19**, 551–556.
- Bilotta, G.S., Brazier, R.E. and Haygarth, P.M. (2007) The impacts of grazing animals on the quality of soils, vegetation, and surface waters in intensively managed grasslands, *Adv. Agron.*, **94**, 237–280.

- Blanco, A.C., Nadaoka, K., Yamamoto, T. and Kinjo, K. (2010) Dynamic evolution of nutrient discharge under stormflow and baseflow conditions in a coastal agricultural watershed in Ishigaki Island, Okinawa, Japan, *Hydrol. Process.*, **24**, 2601–2616.
- Blann, K.L., Anderson, J.L., Sands, G.R. and Vondracek, B. (2009) Effects of Agricultural Drainage on Aquatic Ecosystems: A Review, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, Taylor & Francis, **39**, 909–1001.
- Blowes, D.W., Ptacek, C.J., Benner, S.G., McRae, C.W., Bennett, T. a and Puls, R.W. (2000) Treatment of inorganic contaminants using permeable reactive barriers, *J. Contam. Hydrol.*, **45**, 123–137.
- Borah, D.K., Bera, M. and Shaw, S. (2003) Water, Sediment, Nutrient, and Pesticide Measurements in an Agricultural Watershed in Illinois During Storm Events, *Am. Soc. Agric. Eng.*, **46**, 657–674.
- Borin, M., Passoni, M., Thiene, M. and Tempesta, T. (2010) Multiple functions of buffer strips in farming areas, *Eur. J. Agron.*, **32**, 103–111.
- Bosch, D.D., Truman, C.C., Potter, T.L., West, L.T., Strickland, T.C. and Hubbard, R.K. (2012) Tillage and slope position impact on field-scale hydrologic processes in the South Atlantic Coastal Plain, *Agric. Water Manag.*, Elsevier B.V., **111**, 40–52.
- Bowes, M.J., House, W. a. and Hodgkinson, R. a. (2003) Phosphorus dynamics along a river continuum, *Sci. Total Environ.*, **313**, 199–212.
- Bowes, M.J., Hilton, J., Irons, G.P. and Hornby, D.D. (2005) The relative contribution of sewage and diffuse phosphorus sources in the River Avon catchment, southern England: implications for nutrient management, *Sci. Total Environ.*, **344**, 67–81.
- Bowes, M.J., Smith, J.T. and Neal, C. (2009) The value of high-resolution nutrient monitoring: A case study of the River Frome, Dorset, UK, *J. Hydrol.*, Elsevier B.V., **378**, 82–96.
- Brabec, E., Schulte, S. and Richards, P.L. (2002) Impervious Surfaces and Water Quality : A Review of Current Literature and Its Implications for Watershed Planning Impervious Surfaces and Water Quality : A Review of Current Literature and Its Implications, *J. Plan. Lit.*, **16**, 409–514.
- Bremerton CSO Annual Report (2014) *City of Bremerton: Combined sewer overflow annual report 2013*.
- Bu, H., Tan, X., Li, S. and Zhang, Q. (2010) Temporal and spatial variations of water quality in the Jinshui River of the South Qinling Mts., China., *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, Elsevier, **73**, 907–13.
- Buda, A.R. and Dewalle, D.R. (2009) Dynamics of stream nitrate sources and flow pathways during stormflows on urban , forest and agricultural watersheds in central Pennsylvania , USA, *Hydrol. Process.*, **23**, 3292–3305.
- Burgos, P. (2006) Nitrogen mineralization and nitrate leaching of a sandy soil amended with different organic wastes, *Waste Manag. Res.*, **24**, 175–182.

- Burns, D. a, Boyer, E.W., Elliott, E.M. and Kendall, C. (2009) Sources and transformations of nitrate from streams draining varying land uses: evidence from dual isotope analysis., *J. Environ. Qual.*, **38**, 1149–59.
- Butturini, A. and Sabater, F. (2000) Seasonal variability of dissolved organic carbon in a Mediterranean stream, 303–321.
- Butturini, A., Bernal, S., Hellin, C., Nin, E., Rivero, L., Sabater, S. and Sabater, F. (2003) Influences of the stream groundwater hydrology on nitrate concentration in unsaturated riparian area bounded by an intermittent Mediterranean stream, *Water Resour. Res.*, **39**, n/a–n/a.
- Canham, C.D., Pace, M.L., Papaik, M.J., Primack, A.G.B., Roy, K.M., Maranger, R.J., Curran, R.P. and Spada, D.M. (2004) A spatially explicit watershed-scale analysis of dissolved organic carbon in Adirondack lake, *Ecol. Appl.*, **14**, 839–854.
- Carey, R.O. and Migliaccio, K.W. (2009) Contribution of wastewater treatment plant effluents to nutrient dynamics in aquatic systems: a review., *Environ. Manage.*, **44**, 205–17.
- Carey, R.O., Wollheim, W.M., Mulukutla, G.K. and Mineau, M.M. (2014) Characterizing storm-event nitrate fluxes in a fifth order suburbanizing watershed using in situ sensors., *Environ. Sci. Technol.*, **48**, 7756–65.
- Carrillo, J.H. (2002) Atmospheric deposition of inorganic and organic nitrogen and base cations in Hawaii, *Global Biogeochem. Cycles*, **16**, 1076.
- Cassidy, R. and Jordan, P. (2011) Limitations of instantaneous water quality sampling in surface-water catchments: Comparison with near-continuous phosphorus time-series data, *J. Hydrol.*, Elsevier B.V., **405**, 182–193.
- Causse, J., Baurès, E., Mery, Y., Jung, A.-V. and Thomas, O. Variability of N export in water: a review, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, in press.
- Cerdà, A. (2001) Effects of rock fragment cover on soil infiltration, interrill runoff and erosion, *Eur. J. Soil Sci.*, **52**, 59–68.
- CEVA (2007) *Programme régional et interdépartemental de lutte contre les marées vertes en Bretagne.*
- Chang, H. (2008) Spatial analysis of water quality trends in the Han River basin, South Korea., *Water Res.*, **42**, 3285–304.
- Chen, D., Lu, J., Shen, Y., Gong, D. and Deng, O. (2011) Spatio-temporal variations of nitrogen in an agricultural watershed in eastern China: catchment export, stream attenuation and discharge., *Environ. Pollut.*, Elsevier Ltd, **159**, 2989–95.
- Chen, D., Huang, H., Hu, M. and Dahlgren, R.A. (2014) Influence of lag effect, soil release, and climate change on watershed anthropogenic nitrogen inputs and riverine export dynamics., *Environ. Sci. Technol.*, American Chemical Society, **48**, 5683–90.
- Chen, Y.-H., Wang, M.-K., Wang, G., Chen, M.-H., Luo, D. and Li, R. (2012) Nitrogen runoff under simulated rainfall from a sewage-amended lateritic red soil in Fujian, China, *Soil Tillage Res.*, Elsevier B.V., **123**, 35–42.

- Chevassus-au-Louis, B., Andral, B., Feminas, A. and Bouvier, M. (2012) *Bilan des connaissances scientifiques sur les causes de prolifération des macroalgues vertes - Application à la situation de la Bretagne et propositions*, Ministère de l'écologie, du développement durable, des transports et du logement.
- Chevé, J., Bernard, G., Passelergue, S. and Prigent, J.-L. (2014) *Suivi bactériologique des gisements naturels de coquillages de l'Ille-et-Vilaine et des Côtes- d'Armor fréquentés en pêche à pied*.
- Clark, J.M., Lane, S.N., Chapman, P.J. and Adamson, J.K. (2008) Link between DOC in near surface peat and stream water in an upland catchment., *Sci. Total Environ.*, **404**, 308–15.
- Clark, J.M., Bottrell, S.H., Evans, C.D., Monteith, D.T., Bartlett, R., Rose, R., Newton, R.J. and Chapman, P.J. (2010) Science of the Total Environment The importance of the relationship between scale and process in understanding long-term DOC dynamics, *Sci. Total Environ.*, Elsevier B.V., **408**, 2768–2775.
- Collins, R., Mcleod, M., Hedley, M., Donnison, A., Close, M., Hanly, J., Horne, D. and Ross, C. (2007) Best management practices to mitigate faecal contamination by livestock of New Zealand waters, *New Zeal. J. Agric. Res.*, **50**, 267–278.
- Comly, H.H. (1945) Cyanosis in infants caused by nitrates in well water, *J. Am. Med. Assoc.*, **129**, 112.
- Communauté de communes de Matignon (2012) *Projet de territoire à très basses fuites de nutriments en baie de Fresnaye. Partie 1*.
- Cool, G., Lebel, A., Sadiq, R. and Rodriguez, M.J. (2014) Impact of catchment geophysical characteristics and climate on the regional variability of dissolved organic carbon (DOC) in surface water., *Sci. Total Environ.*, **490**, 947–56.
- Cooper, R., Thoss, V. and Watson, H. (2007) Factors influencing the release of dissolved organic carbon and dissolved forms of nitrogen from a small upland headwater during autumn runoff events, *Hydrol. Process.*, **633**, 622–633.
- Coyne, A., Etcheber, H., Abril, G., Maneux, E., Dumas, J. and Hurtrez, J.E. (2005) Contribution of small mountainous rivers to particulate organic carbon input in the Bay of Biscay, *Biogeochemistry*, **74**, 151–171.
- Coyne, A., Seyler, P., Etcheber, H. and Meybeck, M. (2005) Spatial and seasonal dynamics of total suspended sediment and organic carbon species in the Congo River, **19**, 1–17.
- Craig, L.S., Palmer, M.A., Richardson, D.C., Filoso, S., Bernhardt, E.S., Bledsoe, B.P., Doyle, M.W., Groffman, P.M., Hassett, B.A., Kaushal, S.S., Mayer, P.M., Smith, S.M. and Wilcock, P.R. (2008) Stream restoration strategies for reducing river nitrogen loads, *Front. Ecol. Environ.*, Ecological Society of America, **6**, 529–538.
- Dalmas, D., Moreau, R., Quévremont, P. and Frey, V. (2010) *Elaboration d'un plan de lutte contre les algues vertes*.
- Dalzell, B.J., Filley, T.R. and Harbor, J.M. (2007) The role of hydrology in annual organic carbon loads and terrestrial organic matter export from a midwestern agricultural watershed, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **71**, 1448–1462.

- Daudén, a, Quílez, D. and Vera, M. V (2004) Pig slurry application and irrigation effects on nitrate leaching in Mediterranean soil lysimeters., *J. Environ. Qual.*, **33**, 2290–5.
- Davies-colley, R.O.B.J., Nagels, J.W., Smith, R.O.B.A., Zealand, N., Young, R.G. and Phillips, C.J. (2004) Water quality impact of a dairy cow herd crossing a stream, *New Zeal. J. Mar. Freshw. Res.*, **38**, 569–576.
- Dawson, J.J.C., Soulsby, C., Tetzlaff, D., Hrachowitz, M., Dunn, S.M. and Malcolm, I.A. (2008) Influence of hydrology and seasonality on DOC exports from three contrasting upland catchments, *Biogeochemistry*, **90**, 93–113.
- De Klein, J.J.M. and Koelmans, A.A. (2011) Quantifying seasonal export and retention of nutrients in West European lowland rivers at catchment scale, *Hydrol. Process.*, **25**, 2102–2111.
- De Wit, M. and Bendoricchio, G. (2001) Nutrient fluxes in the Po basin., *Sci. Total Environ.*, **273**, 147–61.
- Decau, M.L., Simon, J.C. and Jacquet, A. (2004) Nitrate leaching under grassland as affected by mineral nitrogen fertilization and cattle urine., *J. Environ. Qual.*, **33**, 637–44.
- Delpla, I. (2011) Facteurs climatiques et dégradation de la qualité physico-chimique des eaux de surface destinées à la consommation humaine en zone agricole. Thèse de doctorat, Université Rennes 1.
- Delpla, I., Jung, A.-V., Baures, E., Clement, M. and Thomas, O. (2009) Impacts of climate change on surface water quality in relation to drinking water production., *Environ. Int.*, Elsevier Ltd, **35**, 1225–1233.
- Descroix, L., Nouvelot, J.-F. and Vauclin, M. (2002) Evaluation of an antecedent precipitation index to model runoff yield in the western Sierra Madre (North-west Mexico), *J. Hydrol.*, **263**, 114–130.
- Dhillon, G.S. and Inamdar, S. (2014) Storm event patterns of particulate organic carbon (POC) for large storms and differences with dissolved organic carbon (DOC), *Biogeochemistry*, **118**, 61–81.
- Di, H.J. and Cameron, K.C. (2000) Calculating nitrogen leaching losses and critical nitrogen application rates in dairy pasture systems using a semi-empirical model, *New Zeal. J. Agric. Res.*, Taylor & Francis, **43**, 139–147.
- DIREN (2007) *Évaluation du programme Bretagne eau pure, période 2000-2006*.
- Dise, N.B. and Wright, R.F. (1995) Nitrogen leaching from European forests in relation to nitrogen deposition, *For. Ecol. Manage.*, **71**, 153–161.
- Don, A. and Schulze, E.D. (2008) Controls on fluxes and export of dissolved organic carbon in grasslands with contrasting soil types, *Biogeochemistry*, **91**, 117–131.
- Donohue, I., Styles, D., Coxon, C. and Irvine, K. (2005) Importance of spatial and temporal patterns for assessment of risk of diffuse nutrient emissions to surface waters, *J. Hydrol.*, **304**, 183–192.

- Dorioz, J.M.M., Wang, D., Poulenard, J. and Trévisan, D. (2006) The effect of grass buffer strips on phosphorus dynamics—A critical review and synthesis as a basis for application in agricultural landscapes in France, *Agric. Ecosyst. Environ.*, **117**, 4–21.
- Drewry, J.J.A., Newham, L.T.H.A., Greene, R.S.B.B., Jakeman, A.J.A. and Croke, B.F.W. (2006) A review of nitrogen and phosphorus export to waterways: context for catchment modelling, *Mar. Freshw. Res.*, **57**, 757.
- Duffy, J.E., Cardinale, B.J., France, K.E., McIntyre, P.B., Thébault, E. and Loreau, M. (2007) The functional role of biodiversity in ecosystems: incorporating trophic complexity., *Ecol. Lett.*, **10**, 522–38.
- Dunk, M.J., McMath, S.M. and Arikans, J. (2008) A new management approach for the remediation of polluted surface water outfalls to improve river water quality, *Water Environ. J.*, **22**, 32–41.
- Dupas, R., Gascuel-Oudou, C., Gilliet, N., Grimaldi, C. and Gruau, G. (2015) Distinct export dynamics for dissolved and particulate phosphorus reveal independent transport mechanisms in an arable headwater catchment, *Hydrol. Process.*, in press.
- Durand, Gascuel-Oudou, Kao and Merot (2000) Une typologie hydrologique des petites zones humides ripariennes, *Etude Gest. des Sols*, **7**.
- Eckhardt, K. (2005) How to construct recursive digital filters for baseflow separation, *Hydrol. Process.*, **19**, 507–515.
- Edmonton CSO Control Strategy (2000) *The City of Edmonton: Combined Sewer Overflow Control Strategy. Implementation Plan*.
- Edwards, a. C. and Withers, P.J. a. (2008) Transport and delivery of suspended solids, nitrogen and phosphorus from various sources to freshwaters in the UK, *J. Hydrol.*, **350**, 144–153.
- Elliott, A.H. and Carlson, W.T. (2004) Effects of sheep grazing episodes on sediment and nutrient loss in overland flow, *Aust. J. Soil Res.*, **42**, 213.
- Elmore, A.J. and Kaushal, S.S. (2008) Disappearing headwaters: patterns of stream burial due to urbanization, *Front. Ecol. Environ.*, **6**, 308–312.
- Etheridge, J.R., Birgand, F. and Burchell, M.R. (2014) Quantifying nutrient and suspended solids fluxes in a constructed tidal marsh following rainfall: The value of capturing the rapid changes in flow and concentrations, *Ecol. Eng.*
- Etheridge, J.R., Birgand, F., Osborne, J. a., Osburn, C.L., Ii, M.R.B. and Irving, J. (2014) Using in situ ultraviolet-visual spectroscopy to measure nitrogen, carbon, phosphorus, and suspended solids concentrations at a high frequency in a brackish tidal marsh, *Limnol. Oceanogr. Methods*, **12**, 10–22.
- European directive 91/676/CEE (1991). Directive 91/676/CEE du Conseil du 12 décembre 1991 concernant la protection des eaux contre la pollution par les nitrates à partir de sources agricoles.

- Evans, C.D., Monteith, D.T. and Cooper, D.M. (2005) Long-term increases in surface water dissolved organic carbon: observations, possible causes and environmental impacts., *Environ. Pollut.*, **137**, 55–71.
- Eveborn, D., Gustafsson, J.P., Elmefors, E., Yu, L., Eriksson, A.K., Ljung, E. and Renman, G. (2014) Phosphorus in soil treatment systems: Accumulation and mobility, *Water Res.*, **64**, 42–52.
- Feng, Z.-Z., Wang, X.-K. and Feng, Z.-W. (2005) Soil N and salinity leaching after the autumn irrigation and its impact on groundwater in Hetao Irrigation District, China, *Agric. Water Manag.*, **71**, 131–143.
- Fenton, O., Richards, K.G., Kirwan, L., Khalil, M.I. and Healy, M.G. (2009) Factors affecting nitrate distribution in shallow groundwater under a beef farm in south eastern Ireland., *J. Environ. Manage.*, Elsevier Ltd, **90**, 3135–46.
- Ferree, M.A. and Shannon, R.D. (2001) Evaluation of a second derivative UV/visible spectroscopy technique for nitrate and total nitrogen analysis of wastewater samples, *Water Res.*, **35**, 327–332.
- Fewtrell, L. (2004) Drinking-water nitrate, methemoglobinemia, and global burden of disease: a discussion., *Environ. Health Perspect.*, **112**, 1371–4.
- Fiedler, S. and Kalbitz, K. (2003) Concentrations and properties of dissolved organic matter in forest soils as affected by the redox regime, *Sol Sci.*, **168**, 793–801.
- Fisher, J. and Acreman, M.C. (2004) Wetland nutrient removal : a review of the evidence, *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, **8**, 673–685.
- Franklin, D., Truman, C., Potter, T., Bosch, D., Strickland, T. and Bednarz, C. (2007) Nitrogen and phosphorus runoff losses from variable and constant intensity rainfall simulations on loamy sand under conventional and strip tillage systems., *J. Environ. Qual.*, **36**, 846–54.
- Freeman, M.C., Pringle, C.M. and Jackson, C.R. (2007) Hydrologic Connectivity and the Contribution of Stream Headwaters to Ecological Integrity at Regional Scales¹, *JAWRA J. Am. Water Resour. Assoc.*, **43**, 5–14.
- Fröberg, M., Berggren Kleja, D. and Hagedorn, F. (2007) The contribution of fresh litter to dissolved organic carbon leached from a coniferous forest floor, *Eur. J. Soil Sci.*, **58**, 108–114.
- Gabriel, J.L., Muñoz-Carpena, R. and Quemada, M. (2012) The role of cover crops in irrigated systems: Water balance, nitrate leaching and soil mineral nitrogen accumulation, *Agric. Ecosyst. Environ.*, **155**, 50–61.
- Galloway, J.N., Townsend, A.R., Erisman, J.W., Bekunda, M., Cai, Z., Freney, J.R., Martinelli, L.A., Seitzinger, S.P. and Sutton, M.A. (2008) Transformation of the nitrogen cycle: recent trends, questions, and potential solutions., *Science*, **320**, 889–92.
- Gao, C., Zhu, J.G., Zhu, J.Y., Gao, X., Dou, Y.J. and Hosen, Y. (2004) Nitrogen Export from an Agriculture Watershed in the Taihu Lake Area, China, *Environ. Geochem. Health*, **26**, 199–207.

- Gärdenäs, a. I., Hopmans, J.W., Hanson, B.R. and Šimůnek, J. (2005) Two-dimensional modeling of nitrate leaching for various fertigation scenarios under micro-irrigation, *Agric. Water Manag.*, **74**, 219–242.
- Gburek, W.J., Needelman, B. a. and Srinivasan, M.S. (2006) Fragipan controls on runoff generation: Hydropedological implications at landscape and watershed scales, *Geoderma*, **131**, 330–344.
- Gentle, B.S., Ellis, P.S., Grace, M.R. and McKelvie, I.D. (2011) Flow analysis methods for the direct ultra-violet spectrophotometric measurement of nitrate and total nitrogen in freshwaters., *Anal. Chim. Acta*, Elsevier B.V., **704**, 116–22.
- Gonzales, a. L., Nonner, J., Heijckers, J. and Uhlenbrook, S. (2009) Comparison of different base flow separation methods in a lowland catchment, *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, **13**, 2055–2068.
- Goodale, C.L., Aber, J.D., Vitousek, P.M. and McDowell, W.H. (2005) Long-term Decreases in Stream Nitrate: Successional Causes Unlikely; Possible Links to DOC?, *Ecosystems*, **8**, 334–337.
- Goulding, K.W.T., Poulton, P.R., Webster, C.P. and Howe, M.T. (2000) Nitrate leaching from the Broadbalk Wheat Experiment, Rothamsted, UK, as influenced by fertilizer and manure inputs and the weather, *Soil Use Manag.*, **16**, 244–250.
- Gourdin, E., Huon, S., Evrard, O., Ribolzi, O., Bariac, T., Sengtaheuanghoung, O. and Ayrault, S. (2014) Sources and export of particle-borne organic matter during a monsoon flood in a catchment of northern Laos, *Biogeosciences Discuss.*, **11**, 9341–9378.
- GP5 (2014) *Evaluation des contrats territoriaux du grand projet 5. Rapport final.*
- Graham, J.L., Stone, M.L., Rasmussen, T.J. and Poulton, B.. (2010) *Effects of Wastewater Effluent Discharge and Treatment Facility Upgrades on Environmental and Biological Conditions of the Upper Blue River , Johnson County , Kansas and Jackson County , Missouri , January 2003 through March 2009: U.S. Geological Survey S.*
- Greer, F.R. and Shannon, M. (2005) Infant methemoglobinemia: the role of dietary nitrate in food and water., *Pediatrics*, **116**, 784–786.
- Grésillon, J.-M. (1994) Contribution à l'étude la formation des écoulements de crue sur les petits bassins versants - Diplôme d'Habilitation à Diriger les Recherches.
- Gribsholt, B., Struyf, E., Tramper, A., Andersson, M.G.I., Brion, N., De Brabandere, L., Van Damme, S., Meire, P., Middelburg, J.J., Dehairs, F. and Boschker, H.T.S. (2006) Ammonium transformation in a nitrogen-rich tidal freshwater marsh, *Biogeochemistry*, **80**, 289–298.
- Groffman, P.M. (2007) Nitrogen transformations in E.A. Paul, ed. *Soil Microbiology, Biochemistry, and Ecology*. Springer, New York, USA., 341–364.
- Groffman, P.M. and Crawford, M.K. (2003) Denitrification potential in urban riparian zones., *J. Environ. Qual.*, **32**, 1144–9.
- Grybos, M., Davranche, M., Gruau, G., Petitjean, P. and Pédrot, M. (2009) Increasing pH drives organic matter solubilization from wetland soils under reducing conditions, *Geoderma*, **154**, 13–19.

- Gu, C. and Riley, W.J. (2010) Combined effects of short term rainfall patterns and soil texture on soil nitrogen cycling - a modeling analysis., *J. Contam. Hydrol.*, Elsevier B.V., **112**, 141–54.
- Guggenberger, G. and Kaiser, K. (2003) Dissolved organic matter in soil: challenging the paradigm of sorptive preservation, *Geoderma*, **113**, 293–310.
- Guo, L. and Macdonald, R.W. (2006) Source and transport of terrigenous organic matter in the upper Yukon River: Evidence from isotope ($\delta^{13}\text{C}$, $\Delta^{14}\text{C}$, and $\delta^{15}\text{N}$) composition of dissolved, colloidal, and particulate phases, *Global Biogeochem. Cycles*, **20**, n/a–n/a.
- Hahn, C., Prasuhn, V., Stamm, C. and Schulin, R. (2012) Phosphorus losses in runoff from manured grassland of different soil P status at two rainfall intensities, *Agric. Ecosyst. Environ.*, Elsevier B.V., **153**, 65–74.
- Han, H., Allan, J.D. and Scavia, D. (2009) Influence of Climate and Human Activities on the Relationship between Watershed Nitrogen Input and River Export, *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 1916–1922.
- Harriman, R., Curtis, C. and Edwards, A.C. (1998) An Empirical Approach for Assessing the Relationship between Nitrogen Deposition and Nitrate Leaching from Upland Catchments in the United Kingdom Using Runoff Chemistry. In: Wieder, R.K., Novák, M., and Černý, J. (eds.) *The Third International Symposium on Ecosystem Behavior June 21–25, 1997*, Dordrecht, Springer Netherlands, 193–203.
- Hassanli, A.M., Ebrahimizadeh, M.A. and Beecham, S. (2009) The effects of irrigation methods with effluent and irrigation scheduling on water use efficiency and corn yields in an arid region, *Agric. Water Manag.*, **96**, 93–99.
- Hättenschwiler, S., Tiunov, A. V. and Scheu, S. (2005) Biodiversity and Litter Decomposition in Terrestrial Ecosystems, *Annu. Rev. Ecol. Evol. Syst.*, **36**, 191–218.
- Haygarth, P.M., Condron, L.M., Heathwaite, a. L., Turner, B.L. and Harris, G.P. (2005) The phosphorus transfer continuum: Linking source to impact with an interdisciplinary and multi-scaled approach, *Sci. Total Environ.*, **344**, 5–14.
- Heathwaite, a. L., Quinn, P.F. and Hewett, C.J.M. (2005) Modelling and managing critical source areas of diffuse pollution from agricultural land using flow connectivity simulation, *J. Hydrol.*, **304**, 446–461.
- Heckrath, G., Bechmann, M., Ekholm, P., Ulén, B., Djodjic, F. and Andersen, H.E. (2008) Review of indexing tools for identifying high risk areas of phosphorus loss in Nordic catchments, *J. Hydrol.*, **349**, 68–87.
- Hein, T., Baranyi, C., Herndl, G.J., Wanek, W. and Schiemer, F. (2003) Allochthonous and autochthonous particulate organic matter in floodplains of the River Danube: The importance of hydrological connectivity, *Freshw. Biol.*, **48**, 220–232.
- Hélie, J.-F. and Hillaire-Marcel, C. (2006) Sources of particulate and dissolved organic carbon in the St Lawrence River: isotopic approach, *Hydrol. Process.*, **20**, 1945–1959.
- Hellings, L., Dehairs, F., Tackx, M. and Keppens, E. (1999) Origin and fate of organic carbon in the freshwater part of the Scheldt Estuary as traced by stable carbon isotope composition, 167–186.

- Hernes, P.J., Spencer, R.G.M., Dyda, R.Y., Pellerin, B. a., Bachand, P. a M. and Bergamaschi, B. a. (2008) The role of hydrologic regimes on dissolved organic carbon composition in an agricultural watershed, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Elsevier Ltd, **72**, 5266–5277.
- Holko, L., Herrmann, A., Uhlenbrook, S., Pfister, L. and Querner, E.P. (2002) Groundwater runoff separation-test of applicability of a simple separation method under varying natural conditions. In: *FRIEND 2002-Regional Hydrology: Bringing the gap between research and practice*.
- Holland, E.L.A., Braswell, B.H., Sulzman, J., Olland, E.L.A.H., Raswell, B.O.H.B. and Ulzman, J.A.S. (2005) Nitrogen deposition onto the United States and Western Europe: synthesis of observations and models, *Ecol. Appl.*, **15**, 38–57.
- Hood, E., McKnight, D.M. and Williams, M.W. (2003) Sources and chemical character of dissolved organic carbon across an alpine/subalpine ecotone, Green Lakes Valley, Colorado Front Range, United States, *Water Resour. Res.*, **39**
- Hood, E., Gooseff, M.N. and Johnson, S.L. (2006) Changes in the character of stream water dissolved organic carbon during flushing in three small watersheds, Oregon, *J. Geophys. Res.*, **111**, G01007.
- Hopp, L. and McDonnell, J.J. (2009) Connectivity at the hillslope scale: Identifying interactions between storm size, bedrock permeability, slope angle and soil depth, *J. Hydrol.*, Elsevier B.V., **376**, 378–391.
- Hosono, T., Wang, C.-H., Umezawa, Y., Nakano, T., Onodera, S., Nagata, T., Yoshimizu, C., Tayasu, I. and Taniguchi, M. (2011) Multiple isotope (H, O, N, S and Sr) approach elucidates complex pollution causes in the shallow groundwaters of the Taipei urban area, *J. Hydrol.*, **397**, 23–36.
- Houhou, J., Lartiges, B.S., Hofmann, a., Frappier, G., Ghanbaja, J. and Temgoua, a. (2009) Phosphate dynamics in an urban sewer: A case study of Nancy, France, *Water Res.*, Elsevier Ltd, **43**, 1088–1100.
- Howarth, R.W. (2008) Coastal nitrogen pollution: A review of sources and trends globally and regionally, *Harmful Algae*, **8**, 14–20.
- Hubbard, R.K., Newton, G.L. and Hill, G.M. (2004) Water quality and the grazing animal, *J Anim Sci*, **82**, E255–263.
- Huisman, N.L.H., Karthikeyan, K.G., Lamba, J., Thompson, A.M. and Peaslee, G. (2013) Quantification of seasonal sediment and phosphorus transport dynamics in an agricultural watershed using radiometric fingerprinting techniques, *J. Soils Sediments*, **13**, 1724–1734.
- Humborg, C. (2007) Riverine transport of biogenic elements to the Baltic Sea – past and possible future perspectives, 1593–1607.
- Huyck, A. a O., Pauwels, V.R.N. and Verhoest, N.E.C. (2005) A base flow separation algorithm based on the linearized Boussinesq equation for complex hillslopes, *Water Resour. Res.*, **41**, 1–18.
- Hyvönen, R., Agren, G.I., Linder, S., Persson, T., Cotrufo, M.F., Ekblad, A., Freeman, M., Grelle, A., Janssens, I. a, Jarvis, P.G., Kellomäki, S., Lindroth, A., Loustau, D., Lundmark, T., Norby, R.J.,

- Oren, R., Pilegaard, K., Ryan, M.G., Sigurdsson, B.D., Strömberg, M., van Oijen, M. and Wallin, G. (2007) The likely impact of elevated [CO₂], nitrogen deposition, increased temperature and management on carbon sequestration in temperate and boreal forest ecosystems: a literature review., *New Phytol.*, **173**, 463–80.
- Igbinsola, E.O. and Okoh, A.I. (2009) Impact of discharge wastewater effluents on the physico-chemical qualities of a receiving watershed in a typical rural community, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, **6**, 175–182.
- Inamdar, S., Rupp, J. and Mitchell, M. (2008) Differences in Dissolved Organic Carbon and Nitrogen Responses to Storm-Event and Ground-Water Conditions in a Forested, Glaciated Watershed in Western New York 1, *JAWRA J. Am. Water Resour. Assoc.*, **44**, 1458–1473.
- Inamdar, S.P. and Mitchell, M.J. (2006) Hydrologic and topographic controls on storm-event exports of dissolved organic carbon (DOC) and nitrate across catchment scales, *Water Resour. Res.*, **42**, n/a–n/a.
- Jacinthe, P. a., Lal, R., Owens, L.B. and Hothem, D.L. (2004) Transport of labile carbon in runoff as affected by land use and rainfall characteristics, *Soil Tillage Res.*, **77**, 111–123.
- Jarvie, H.P., Haygarth, P.M., Neal, C., Butler, P., Smith, B., Naden, P.S., Joynes, a., Neal, M., Wickham, H., Armstrong, L., Harman, S. and Palmer-Felgate, E.J. (2008) Stream water chemistry and quality along an upland–lowland rural land-use continuum, south west England, *J. Hydrol.*, **350**, 215–231.
- Jarvie, H.P., Withers, P.J. a., Bowes, M.J., Palmer-Felgate, E.J., Harper, D.M., Wasiak, K., Wasiak, P., Hodgkinson, R. a., Bates, a., Stoate, C., Neal, M., Wickham, H.D., Harman, S. a. and Armstrong, L.K. (2010) Streamwater phosphorus and nitrogen across a gradient in rural-agricultural land use intensity, *Agric. Ecosyst. Environ.*, **135**, 238–252.
- Jarvie, H.P., Neal, C., Withers, P.J. a., Baker, D.B., Richards, R.P. and Sharpley, A.N. (2011) Quantifying Phosphorus Retention and Release in Rivers and Watersheds Using Extended End-Member Mixing Analysis (E-EMMA), *J. Environ. Qual.*, American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, Soil Science Society, **40**, 492.
- Jarvie, H.P., Sharpley, A.N., Scott, J.T., Haggard, B.E., Bowes, M.J. and Massey, L.B. (2012) Within-river phosphorus retention: Accounting for a missing piece in the watershed phosphorus puzzle, *Environ. Sci. Technol.*, American Chemical Society, **46**, 13284–13292.
- Jaynes, D.B., Colvin, T.S., Karlen, D.L., Cambardella, C.A. and Meek, D.W. (2001) Nitrate Loss in Subsurface Drainage as Affected by Nitrogen Fertilizer Rate, *J. Environ. Qual.*, **30**, 1305–1314.
- Jégo, G., Martínez, M., Antigüedad, I., Launay, M., Sanchez-Pérez, J.M. and Justes, E. (2008) Evaluation of the impact of various agricultural practices on nitrate leaching under the root zone of potato and sugar beet using the STICS soil-crop model., *Sci. Total Environ.*, **394**, 207–21.
- Jeong, J.-J., Bartsch, S., Fleckenstein, J.H., Matzner, E., Tenhunen, J.D., Lee, S.D., Park, S.K. and Park, J.-H. (2012) Differential storm responses of dissolved and particulate organic carbon in a mountainous headwater stream, investigated by high-frequency, in situ optical measurements, *J. Geophys. Res.*, **117**

- Jiao, J.J., Wang, Y., Cherry, J. a, Wang, X., Zhi, B., Du, H. and Wen, D. (2010) Abnormally high ammonium of natural origin in a coastal aquifer-aquitard system in the Pearl River Delta, China., *Environ. Sci. Technol.*, **44**, 7470–5.
- Johnson, L.T., Tank, J.L., O., R., Jr., H., J., P., Mulholland, Stephen K. Hamilton, H., Valett, M., R., J., Webster, M., Bernot, J., H., W., McDowell, B., Peterson, J. and Thomas, S.M. (2013) Quantifying the production of dissolved organic nitrogen in headwater streams using ¹⁵N tracer additions, *Limnol. Oceanogr.*, **4**, 1271–1285.
- Johnson, M.S., Lehmann, J., Selva, E.C., Abdo, M., Riha, S. and Couto, E.G. (2006) Organic carbon fluxes within and streamwater exports from headwater catchments in the southern Amazon, *Hydrol. Process.*, **20**, 2599–2614.
- Joo, M., Raymond, M. a a, McNeil, V.H., Huggins, R., Turner, R.D.R. and Choy, S. (2012) Estimates of sediment and nutrient loads in 10 major catchments draining to the Great Barrier Reef during 2006-2009., *Mar. Pollut. Bull.*, Elsevier Ltd, **65**, 150–66.
- Kalbitz, K., Solinger, S., Park, J.-H., Michalzik, B. and Matzner, E. (2000) Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soils: a review, *Soil Sci.*, **165**, 277–304.
- Kalbitz, K., Glaser, B. and Bol, R. (2004) Clear-cutting of a Norway spruce stand: implications for controls on the dynamics of dissolved organic matter in the forest floor, *Eur. J. Soil Sci.*, **55**, 401–413.
- Kaspar, T.C., Jaynes, D.B., Parkin, T.B. and Moorman, T.B. (2007) Rye Cover Crop and Gamagrass Strip Effects on NO₃ Concentration and Load in Tile Drainage, *J. Environ. Qual.*, **36**, 1503–1511.
- Kauffman, G.J., Homsey, A.R., Belden, A.C. and Sanchez, J.R. (2011) Water quality trends in the Delaware River Basin (USA) from 1980 to 2005., *Environ. Monit. Assess.*, **177**, 193–225.
- Kaushal, S.S., Lewis, W.M. and McCutchan, J.H. (2006) Land use change and nitrogen enrichment of a Rocky Mountain watershed., *Ecol. Appl.*, **16**, 299–312.
- Kaushal, S.S., Groffman, P.M., Band, L.E., Shields, C. a, Morgan, R.P., Palmer, M. a, Belt, K.T., Swan, C.M., Findlay, S.E.G. and Fisher, G.T. (2008) Interaction between urbanization and climate variability amplifies watershed nitrate export in Maryland., *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 5872–8.
- Kaushal, S.S., Groffman, P.M., Band, L.E., Elliott, E.M., Shields, C. a and Kendall, C. (2011) Tracking nonpoint source nitrogen pollution in human-impacted watersheds., *Environ. Sci. Technol.*, **45**, 8225–32.
- Kayranli, B., Scholz, M., Mustafa, A. and Hedmark, Å. (2009) Carbon Storage and Fluxes within Freshwater Wetlands: a Critical Review, *Wetlands*, **30**, 111–124.
- Kim, G., Yur, J. and Kim, J. (2007) Diffuse pollution loading from urban stormwater runoff in Daejeon city, Korea., *J. Environ. Manage.*, **85**, 9–16.
- Klaus, J. and McDonnell, J.J. (2013) Hydrograph separation using stable isotopes: Review and evaluation, *J. Hydrol.*, Elsevier B.V., **505**, 47–64.

- Kojima, K., Murakami, M., Yoshimizu, C., Tayasu, I., Nagata, T. and Furumai, H. (2011) Evaluation of surface runoff and road dust as sources of nitrogen using nitrate isotopic composition, *Chemosphere*, Elsevier Ltd, **84**, 1716–22.
- Konohira, E. and Yoshioka, T. (2005) Dissolved organic carbon and nitrate concentrations in streams: A useful index indicating carbon and nitrogen availability in catchments, *For. Ecosyst. Environ. Scaling Up from Shoot Modul. to Watershed*, 125–131.
- Kreiling, R.M., Richardson, W.B., Cavanaugh, J.C. and Bartsch, L.A. (2010) Summer nitrate uptake and denitrification in an upper Mississippi River backwater lake: the role of rooted aquatic vegetation, *Biogeochemistry*, **104**, 309–324.
- Kroeger, K.D., Cole, M.L. and Valiela, I. (2006) Groundwater-transported dissolved organic nitrogen exports from coastal watersheds, *Limnol. Oceanogr.*, **51**, 2248–2261.
- Kurunc, a., Ersahin, S., Uz, B.Y., Sonmez, N.K., Uz, I., Kaman, H., Bacalan, G.E. and Emekli, Y. (2011) Identification of nitrate leaching hot spots in a large area with contrasting soil texture and management, *Agric. Water Manag.*, **98**, 1013–1019.
- Kurz, I., Coxon, C., Tunney, H. and Ryan, D. (2005) Effects of grassland management practices and environmental conditions on nutrient concentrations in overland flow, *J. Hydrol.*, **304**, 35–50.
- Lambert, T. (2013) Sources, production et transfert du carbone organique dissous dans les bassins versants élémentaires sur socle: apports des isotopes stables du carbone, Université Rennes 1.
- Lassaletta, L., García-Gómez, H., Gimeno, B.S. and Rovira, J. V (2009) Agriculture-induced increase in nitrate concentrations in stream waters of a large Mediterranean catchment over 25 years (1981-2005)., *Sci. Total Environ.*, Elsevier B.V., **407**, 6034–43.
- Laudon, H. and Slaymaker, O. (1997) Hydrograph separation using stable isotopes, silica and electrical conductivity: An alpine example, *J. Hydrol.*, **201**, 82–101.
- Laudon, H., Berggren, M., Ågren, A., Buffam, I., Bishop, K., Grabs, T., Jansson, M. and Köhler, S. (2011) Patterns and Dynamics of Dissolved Organic Carbon (DOC) in Boreal Streams: The Role of Processes, Connectivity, and Scaling, *Ecosystems*, **14**, 880–893.
- Laudon, H., Tetzlaff, D., Soulsby, C., Carey, S., Seibert, J., Buttle, J., Shanley, J., McDonnell, J.J. and McGuire, K. (2013) Change in winter climate will affect dissolved organic carbon and water fluxes in mid-to-high latitude catchments, *Hydrol. Process.*, **27**, 700–709.
- Laurent, F. and Ruelland, D. (2011) Assessing impacts of alternative land use and agricultural practices on nitrate pollution at the catchment scale, *J. Hydrol.*, **409**, 440–450.
- Lawrence, G.B., Goolsby, D. a, Battaglin, W. a and Stensland, G.J. (2000) Atmospheric nitrogen in the Mississippi River Basin--emissions, deposition and transport., *Sci. Total Environ.*, **248**, 87–99.
- Le Bissonnais, Y., Cerdan, O., Lecomte, V., Benkhadra, H., Souchère, V. and Martin, P. (2005) Variability of soil surface characteristics influencing runoff and interrill erosion, *Catena*, **62**, 111–124.

- Lefrancois, J., Grimaldi, C., Gescuel-Odoux, C. and Gilliet, N. (2007) Suspended sediment and discharge relationship to identify bank degradation as a main sediment source on small agricultural catchments, *Hydrol. Process.*, **21**, 2923–2933.
- Legout, C., Molenat, J., Aquilina, L., Gascuel-Odoux, C., Faucheux, M., Fauvel, Y. and Bariac, T. (2007) Solute transfer in the unsaturated zone-groundwater continuum of a headwater catchment, *J. Hydrol.*, **332**, 427–441.
- Li, S., Liu, W., Gu, S., Cheng, X., Xu, Z. and Zhang, Q. (2009) Spatio-temporal dynamics of nutrients in the upper Han River basin, China., *J. Hazard. Mater.*, **162**, 1340–6.
- Li, T., Zhang, W., Feng, C. and Shen, J. (2013) Performance assessment of separate and combined sewer systems in metropolitan areas in southern China, *IWA Publishing*.
- Liang, X.-Q., Xu, L., Li, H., He, M.-M., Qian, Y.-C., Liu, J., Nie, Z.-Y., Ye, Y.-S. and Chen, Y. (2011) Influence of N fertilization rates, rainfall, and temperature on nitrate leaching from a rainfed winter wheat field in Taihu watershed, *Phys. Chem. Earth, Parts A/B/C*, Elsevier Ltd, **36**, 395–400.
- Liu, X., Ju, X., Zhang, Y., He, C., Kopsch, J. and Fusuo, Z. (2006) Nitrogen deposition in agroecosystems in the Beijing area, *Agric. Ecosyst. Environ.*, **113**, 370–377.
- Liu, X., Duan, L., Mo, J., Du, E., Shen, J., Lu, X., Zhang, Y., Zhou, X., He, C. and Zhang, F. (2011) Nitrogen deposition and its ecological impact in China: an overview., *Environ. Pollut.*, **159**, 2251–64.
- Liu, Y., Tao, Y., Wan, K.Y., Zhang, G.S., Liu, D.B., Xiong, G.Y. and Chen, F. (2012) Runoff and nutrient losses in citrus orchards on sloping land subjected to different surface mulching practices in the Danjiangkou Reservoir area of China, *Agric. Water Manag.*, Elsevier B.V., **110**, 34–40.
- Liu, Z., Yang, J., Yang, Z. and Zou, J. (2012) Effects of rainfall and fertilizer types on nitrogen and phosphorus concentrations in surface runoff from subtropical tea fields in Zhejiang, China, *Nutr. Cycl. Agroecosystems*, **93**, 297–307.
- Lott, D. a. and Stewart, M.T. (2013) A Power Function Method for Estimating Base Flow, *GroundWater*, **51**, 442–451.
- Luo, Y., Yang, X., Carley, R.J. and Perkins, C. (2003) Effects of geographical location and land use on atmospheric deposition of nitrogen in the State of Connecticut, *Environ. Pollut.*, **124**, 437–448.
- Mangimbulude, J.C., van Breukelen, B.M., Krave, A.S., van Straalen, N.M. and Röling, W.F.M. (2009) Seasonal dynamics in leachate hydrochemistry and natural attenuation in surface run-off water from a tropical landfill., *Waste Manag.*, **29**, 829–38.
- Mantovi, P., Fumagalli, L., Beretta, G. Pietro and Guermandi, M. (2006) Nitrate leaching through the unsaturated zone following pig slurry applications, *J. Hydrol.*, **316**, 195–212.
- Marques, M. (2007) Stormwater runoff pollution at waste management sites, *Urban Water J.*, Taylor & Francis, **4**, 173–181.

- Masetti, M., Poli, S., Sterlacchini, S., Beretta, G.P. and Facchi, A. (2008) Spatial and statistical assessment of factors influencing nitrate contamination in groundwater., *J. Environ. Manage.*, **86**, 272–81.
- Matsubayashi, U., Velasquez, G.T. and Takagi, F. (1993) Hydrograph separation and flow analysis by specific electrical conductance of water, *J. Hydrol.*, **152**, 179–199.
- McClain, M.E., Boyer, E.W., Dent, C.L., Gergel, S.E., Grimm, N.B., Groffman, P.M., Hart, S.C., Harvey, J.W., Johnston, C. a., Mayorga, E., McDowell, W.H. and Pinay, G. (2003) Biogeochemical Hot Spots and Hot Moments at the Interface of Terrestrial and Aquatic Ecosystems, *Ecosystems*, **6**, 301–312.
- McDaniel, P. a., Regan, M.P., Brooks, E., Boll, J., Barndt, S., Falen, a., Young, S.K. and Hammel, J.E. (2008) Linking fragipans, perched water tables, and catchment-scale hydrological processes, *Catena*, **73**, 166–173.
- McDowell, R.W. and Houlbrooke, D.J. (2009) Management options to decrease phosphorus and sediment losses from irrigated cropland grazed by cattle and sheep, *Soil Use Manag.*, **25**, 224–233.
- McDowell, R.W. and Koopmans, G.F. (2006) Assessing the bioavailability of dissolved organic phosphorus in pasture and cultivated soils treated with different rates of nitrogen fertiliser, *Soil Biol. Biochem.*, **38**, 61–70.
- Mcdowell, R.W., Sharpley, a. N., Condron, L.M., Haygarth, P.M. and Brookes, P.C. (2001) Processes controlling soil phosphorus release to runoff and implications for agricultural management, *Nutr. Cycl. Agroecosystems*, **59**, 269–284.
- McGechan, M.. and Topp, C.F.. (2004) Modelling environmental impacts of deposition of excreted nitrogen by grazing dairy cows, *Agric. Ecosyst. Environ.*, **103**, 149–164.
- McGlynn, B.L. and McDonnell, J.J. (2003a) Quantifying the relative contributions of riparian and hillslope zones to catchment runoff, *Water Resour. Res.*, **39**.
- McGlynn, B.L. and McDonnell, J.J. (2003b) Role of discrete landscape units in controlling catchment dissolved organic carbon dynamics, *Water Resour. Res.*, **39**.
- Meerveld, H.J. and McDonnell, J.J. (2006) Threshold relations in subsurface stormflow: 1. A 147-storm analysis of the Panola hillslope, *Water Resour. Res.*, **42**, W02410.
- Meerveld, H.J., Peters, N.E. and Mcdonnell, J.J. (2007) Effect of bedrock permeability on subsurface stormflow and the water balance of a trenched hillslope at the Panola Mountain Research Watershed , Georgia , USA, *Hydrol. Process.*, **769**, 750–769.
- Merseburger, G., Martí, E. and Sabater, F. (2005) Net changes in nutrient concentrations below a point source input in two streams draining catchments with contrasting land uses., *Sci. Total Environ.*, **347**, 217–29.
- Merseburger, G., Martí, E., Sabater, F. and Ortiz, J.D. (2011) Point-source effects on N and P uptake in a forested and an agricultural Mediterranean streams., *Sci. Total Environ.*, Elsevier B.V., **409**, 957–67.

- Meyles, E., Williams, A., Ternan, L. and Dowd, J. (2003) Runoff generation in relation to soil moisture patterns in a small Dartmoor catchment, Southwest England, *Hydrol. Process.*, **17**, 251–264.
- Mian, I.A., Riaz, M. and Cresser, M.S. (2009) The importance of ammonium mobility in nitrogen-impacted unfertilized grasslands: a critical reassessment., *Environ. Pollut.*, Elsevier Ltd, **157**, 1287–93.
- Michalzik, B., Kalbitz, K., Park, J.-H., Solinger, S. and Matzner, E. (2001) Fluxes and concentrations of dissolved organic carbon and nitrogen – a synthesis for temperate forests, *Biogeochemistry*, Kluwer Academic Publishers, **52**, 173–205.
- Michaud, A., Beaudin, I., Deslandes, J., Bonn, F. and Madramootoo, C. a (2007) Influence of Landscape and Cropping System on Phosphorus Mobility within the Pike River Watershed of Southwestern Quebec: Model Parameterization and Validation, *Can. Water Resour. J.*, **32**, 21–42.
- Miller, M.P., Johnson, H.M., Susong, D.D. and Wolock, D.M. (2015) A new approach for continuous estimation of baseflow using discrete water quality data: Method description and comparison with baseflow estimates from two existing approaches, *J. Hydrol.*, Elsevier B.V., **522**, 203–210.
- Molenat, J., Gascuel-Oudou, C., Ruiz, L. and Gruau, G. (2008) Role of water table dynamics on stream nitrate export and concentration in agricultural headwater catchment (France), *J. Hydrol.*, **348**, 363–378.
- Molénat, J., Durand, P., Gascuel-Oudou, C., Davy, P. and Gruau, G. (2002) Mechanisms of Nitrate Transfer from Soil to Stream in an Agricultural Watershed of French Brittany, *Water. Air. Soil Pollut.*, Kluwer Academic Publishers, **133**, 161–183.
- Moore, S., Gauci, V., Evans, C.D. and Page, S.E. (2011) Fluvial organic carbon losses from a Bornean blackwa- ter river, *Biogeosciences*, **8**, 901–909.
- Moore, T.R. and Dalva, M. (2001) Organic Carbon By Plant Tissues and Soils, **166**, 38–47.
- Morel, B., Durand, P., Jaffrezic, A., Gruau, G. and Molenat, J. (2009) Sources of dissolved organic carbon during stormflow in a headwater agricultural catchment, *Hydrol. Process.*, **23**, 2888–2901.
- Morton, T.G., Gold, A.J. and Sullivan, W.M. (1988) Influence of Overwatering and Fertilization on Nitrogen Losses from Home Lawns, *J. Environ. Qual.*, American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, and Soil Science Society of America, **17**, 124.
- Mousavi, S., Ibrahim, S., Aroua, M.K. and Ghafari, S. (2012) Development of nitrate elimination by autohydrogenotrophic bacteria in bio-electrochemical reactors – A review, *Biochem. Eng. J.*, Elsevier B.V., **67**, 251–264.
- Mulholland, P.J., Tank, J.L., Webster, J.R., Bowden, W.B., Dodds, W.K., Gregory, S. V., Grimm, N.B., Hamilton, S.K., Johnson, S.L., Martí, E., McDowell, W.H., Merriam, J.L., Meyer, J.L., Peterson, B.J., Valett, H.M., Wollheim, W.M. and Marti, E. (2002) Can Uptake Length in Streams Be Determined by Nutrient Addition Experiments? Results from an Interbiome Comparison Study, *J. North Am. Benthol. Soc.*, **21**, 544.

- Mulholland, P.J., Helton, A.M., Poole, G.C., Hall, R.O., Hamilton, S.K., Peterson, B.J., Tank, J.L., Ashkenas, L.R., Cooper, L.W., Dahm, C.N., Dodds, W.K., Findlay, S.E.G., Gregory, S. V, Grimm, N.B., Johnson, S.L., McDowell, W.H., Meyer, J.L., Valett, H.M., Webster, J.R., Arango, C.P., Beaulieu, J.J., Bernot, M.J., Burgin, A.J., Crenshaw, C.L., Johnson, L.T., Niederlehner, B.R., O'Brien, J.M., Potter, J.D., Sheibley, R.W., Sobota, D.J. and Thomas, S.M. (2008) Stream denitrification across biomes and its response to anthropogenic nitrate loading., *Nature*, **452**, 202–5.
- Müller, M., Alewell, C. and Hagedorn, F. (2009) Effective retention of litter-derived dissolved organic carbon in organic layers, *Soil Biol. Biochem.*, **41**, 1066–1074.
- Münch, J.-M., Totsche, K.U. and Kaiser, K. (2002) Physicochemical factors controlling the release of dissolved organic carbon from columns of forest subsoils, *Eur. J. Soil Sci.*, **53**, 311–320.
- Neal, C., Jarvie, H.P., Love, A., Neal, M., Wickham, H. and Harman, S. (2008) Water quality along a river continuum subject to point and diffuse sources, *J. Hydrol.*, **350**, 154–165.
- Needelman, B.A., Gburek, W.J., Petersen, G.W., Sharpley, A.N. and Kleinman, P.J.A. (2004) Surface Runoff along Two Agricultural Hillslopes with Contrasting Soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **68**, 914–923.
- Norton, M.. and Fisher, T.. (2000) The effects of forest on stream water quality in two coastal plain watersheds of the Chesapeake Bay, *Ecol. Eng.*, **14**, 337–362.
- Nyenje, P.M., Foppen, J.W., Uhlenbrook, S., Kulabako, R. and Muwanga, a (2010) Eutrophication and nutrient release in urban areas of sub-Saharan Africa--a review., *Sci. Total Environ.*, Elsevier B.V., **408**, 447–55.
- Oeurng, C., Sauvage, S. and Sánchez-Pérez, J.-M. (2011) Assessment of hydrology, sediment and particulate organic carbon yield in a large agricultural catchment using the SWAT model, *J. Hydrol.*, **401**, 145–153.
- Ohte, N. (2012) Implications of seasonal variation in nitrate export from forested ecosystems: a review from the hydrological perspective of ecosystem dynamics, *Ecol. Res.*, **27**, 657–665.
- Ojeda, G., Tarrasón, D., Ortiz, O. and Alcañiz, J.M. (2006) Nitrogen losses in runoff waters from a loamy soil treated with sewage sludge, *Agric. Ecosyst. Environ.*, **117**, 49–56.
- Olivie-Lauquet, G. (2001) Release of Trace Elements in Wetlands: Role of Seasonal Variability, *Water Res.*, **35**, 943–952.
- Oman, C.B. and Junestedt, C. (2008) Chemical characterization of landfill leachates--400 parameters and compounds., *Waste Manag.*, **28**, 1876–91.
- Oni, S.K., Futter, M.N., Molot, L.A. and Dillon, P.J. (2014) Adjacent catchments with similar patterns of land use and climate have markedly different dissolved organic carbon concentration and runoff dynamics, *Hydrol. Process.*, **28**, 1436–1449.
- Outram, F.N., Lloyd, C.E.M., Jonczyk, J., Benskin, C.M.H., Grant, F., Perks, M.T., Deasy, C., Burke, S.P., Collins, a. L., Freer, J., Haygarth, P.M., Hiscock, K.M., Johnes, P.J. and Lovett, a. L. (2014) High-frequency monitoring of nitrogen and phosphorus response in three rural catchments to the end of the 2011–2012 drought in England, *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, **18**, 3429–3448.

- Paerl, H.W., Dennis, R.L. and Whittall, D.R. (2002) Atmospheric deposition of nitrogen: Implications for nutrient over-enrichment of coastal waters, *Estuaries*, **25**, 677–693.
- Park, J.J.-H., Kalbitz, K. and Matzner, E. (2002) Resource control on the production of dissolved organic carbon and nitrogen in a deciduous forest floor, *Soil Biol. Biochem.*, **34**, 813–822.
- Pärn, J., Pinay, G. and Mander, Ü. (2012) Indicators of nutrients transport from agricultural catchments under temperate climate: A review, *Ecol. Indic.*, Elsevier Ltd, **22**, 4–15.
- Patil, R.H., Laegdsmand, M., Olesen, J.E. and Porter, J.R. (2010) Effect of soil warming and rainfall patterns on soil N cycling in Northern Europe, *Agric. Ecosyst. Environ.*, Elsevier B.V., **139**, 195–205.
- Paul, M.J. and Meyer, J.L. (2001) Streams in the Urban landscape, *Urban Ecol.*, **32**, 333–365.
- Pauwels, H. and Talbo, H. (2004) Nitrate concentration in wetlands: assessing the contribution of deeper groundwater from anions., *Water Res.*, **38**, 1019–25.
- Pauwels, H., Lachassagne, P., Bordenave, P., Foucher, J.-C. and Martelat, A. (2001) Temporal variability of nitrate concentration in a schist aquifer and transfer to surface waters, *Appl. Geochemistry*, **16**, 583–596.
- Pawson, R.R., Lord, D.R., Evans, M.G. and Allott, T.E.H. (2008) Fluvial organic carbon flux from an eroding peatland catchment, southern Pennines, UK, *Hydrol. Earth Syst. Sci. Discuss.*, **12**, 625–634.
- Pawson, R.R., Evans, M.G. and Allott, T.E.H.A. (2012) Fluvial carbon flux from headwater peatland streams: significance of particulate carbon flux, *Earth Surf. Process. Landforms*, **37**, 1203–1212.
- Pays de Saint-Brieuc (2010) *Projet de territoire à très basses fuites d'azote. Diagnostic.*
- Pellerin, B. a., Kaushal, S.S. and McDowell, W.H. (2006) Does Anthropogenic Nitrogen Enrichment Increase Organic Nitrogen Concentrations in Runoff from Forested and Human-dominated Watersheds?, *Ecosystems*, **9**, 852–864.
- Penna, D., Meerveld, H.J., Gobbi, A., Borga, M. and Dalla Fontana, G. (2011) The influence of soil moisture on threshold runoff generation processes in an alpine headwater catchment, *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, **15**, 689–702.
- Peterson, B.J., Wollheim, W.M., Mulholland, P.J., Webster, J.R., Meyer, J.L., Tank, J.L., Marti, E., Bowden, W.B., Valett, H.M., Hershey, A.E., McDowell, W.H., Dodds, W.K., Hamilton, S.K., Gregory, S. and Morrall, D.D. (2001) Control of nitrogen export from watersheds by headwater streams., *Science (80-.)*, **292**, 86–90.
- Petrovic, A.M. (1990) The Fate of Nitrogenous Fertilizers Applied to Turfgrass, *J. Environ. Qual.*, American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, and Soil Science Society of America, **19**, 1.
- Phan, L.T., Bui, T.M., Nguyen, T.T.T., Gooley, G.J., Ingram, B. a., Nguyen, H. V., Nguyen, P.T. and De Silva, S.S. (2009) Current status of farming practices of striped catfish, *Pangasianodon hypophthalmus* in the Mekong Delta, Vietnam, *Aquaculture*, Elsevier B.V., **296**, 227–236.

- Piel, S. (2013) La qualité de l'eau de la ressource au robinet : proposition d'une méthodologie pour l'identification de situations à risque à l'échelle du bassin versant. Thèse de doctorat, Université Rennes 1.
- Pouet, M.-F., Theraulaz, F. and Mesnage, V. (2007) *UV-Visible Spectrophotometry of Water and Wastewater, Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*, Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry, Elsevier.
- Pouët, M.-F., Baures, E., Vaillant, S. and Thomas, O. (2004) Hidden isosbestic point(s) in ultraviolet spectra., *Appl. Spectrosc.*, **58**, 486–90.
- Puigdefàbregas, J. (2005) The role of vegetation patterns in structuring runoff and sediment fluxes in drylands, *Earth Surf. Process. Landforms*, **30**, 133–147.
- Puustinen, M., Tattari, S., Koskiaho, J. and Linjama, J. (2007) Influence of seasonal and annual hydrological variations on erosion and phosphorus transport from arable areas in Finland, *Soil Tillage Res.*, **93**, 44–55.
- Qualls, R.G. (2005) Biodegradability of Fractions of Dissolved Organic Carbon Leached from Decomposing Leaf Litter, *Environ. Sci. Technol.*, American Chemical Society, **39**, 1616–1622.
- Rakotomalala, R. (2003) TANAGRA: a free software for research and academic purposes, **2**, 697–702.
- Ramos, M.C. and Martínez-Casasnovas, J. a. (2006) Nutrient losses by runoff in vineyards of the Mediterranean Alt Penedès region (NE Spain), *Agric. Ecosyst. Environ.*, **113**, 356–363.
- Ranalli, A.J. and Macalady, D.L. (2010) The importance of the riparian zone and in-stream processes in nitrate attenuation in undisturbed and agricultural watersheds – A review of the scientific literature, *J. Hydrol.*, Elsevier B.V., **389**, 406–415.
- Rao, N.S., Easton, Z.M., Schneiderman, E.M., Zion, M.S., Lee, D.R. and Steenhuis, T.S. (2009) Modeling watershed-scale effectiveness of agricultural best management practices to reduce phosphorus loading., *J. Environ. Manage.*, Elsevier Ltd, **90**, 1385–95.
- Raymond, P. a. and Saiers, J.E. (2010) Event controlled DOC export from forested watersheds, *Biogeochemistry*, **100**, 197–209.
- Razmkhah, H., Abrishamchi, A. and Torkian, A. (2010) Evaluation of spatial and temporal variation in water quality by pattern recognition techniques: A case study on Jajrood River (Tehran, Iran)., *J. Environ. Manage.*, Elsevier Ltd, **91**, 852–60.
- Reay, W.G. (2004) Septic Tank Impacts on Ground Water Quality and Nearshore Sediment Nutrient Flux, *Ground Water*, **42**, 1079–1089.
- Renou, S., Givaudan, J.G., Poulain, S., Dirassouyan, F. and Moulin, P. (2008) Landfill leachate treatment: Review and opportunity., *J. Hazard. Mater.*, **150**, 468–93.
- Ribolzi, O., Andrieux, P., Valles, V., Bouzigues, R., Bariac, T. and Voltz, M. (2000) Contribution of groundwater and overland flows to storm flow generation in a cultivated Mediterranean catchment. Quantification by natural chemical tracing, *J. Hydrol.*, **233**, 241–257.

- Rimski-Korsakov, H., Rubio, G. and Lavado, R.S. (2004) Potential nitrate losses under different agricultural practices in the pampas region, Argentina, *Agric. Water Manag.*, **65**, 83–94.
- Robertson, G.P. and Groffman, P. (2007) Nitrogen transformations. In: *Soil Microbiology Biochemistry and Ecology*, 341–364.
- Rodríguez-Blanco, M.L., Taboada-Castro, M.M. and Taboada-Castro, M.T. (2013) Phosphorus transport into a stream draining from a mixed land use catchment in Galicia (NW Spain): Significance of runoff events, *J. Hydrol.*, **481**, 12–21.
- Rouault, P., Pagotto, C., Wicke, D., Guegain, C., David, B., Dechesne, M., Randon, G. and Soyeux, E. (2015) Travaux R&D menés sur la conception et l’implantation de zones tampons réactives au sein des bassins versants agricoles pour atténuer les flux de nitrates, *Eur. J. water Qual.*, EDP Sciences, **45**, 37–55.
- Rouxel, M., Molénat, J., Ruiz, L., Legout, C., Faucheux, M. and Gascuel-Oudou, C. (2011) Seasonal and spatial variation in groundwater quality along the hillslope of an agricultural research catchment (Western France), *Hydrol. Process.*, **25**, 831–841.
- Royer, I., Angers, D.A., Chantigny, M.H., Simard, R.R. and Cluis, D. (2007) Dissolved organic carbon in runoff and tile-drain water under corn and forage fertilized with hog manure., *J. Environ. Qual.*, American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, Soil Science Society, **36**, 855–63.
- Royer, T. V, Tank, J.L. and David, M.B. (2004) Landscape and Watershed Processes Transport and Fate of Nitrate in Headwater Agricultural Streams in Illinois, *J. Environ. Qual.*, **33**, 1296–1304.
- Royer, T. V, David, M.B. and Gentry, L.E. (2006) Timing of riverine export of nitrate and phosphorus from agricultural watersheds in Illinois: implications for reducing nutrient loading to the Mississippi River., *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 4126–31.
- Ruiz, L., Abiven, S., Durand, P., Martin, C., Vertès, F. and Beaujouan, V. (2002) Effect on nitrate concentration in stream water of agricultural practices in small catchments in Brittany: I. Annual nitrogen budgets, *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, **6**, 497–506.
- Ruiz, L., Abiven, S., Martin, C., Durand, P., Beaujouan, V. and Molénat, J. (2002) Effect on nitrate concentration in stream water of agricultural practices in small catchments in Brittany: II. Temporal variations and mixing processes, *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, **6**, 507–514.
- Ryther, J.H. and Dunstan, W.M. (1971) Nitrogen, phosphorus, and eutrophication in the coastal marine environment., *Science*, **171**, 1008–13.
- Sahu, M. and Gu, R.R. (2009) Modeling the effects of riparian buffer zone and contour strips on stream water quality, *Ecol. Eng.*, **35**, 1167–1177.
- Salles, C., Tournoud, M.G. and Chu, Y. (2008) Estimating nutrient and sediment flood loads in a small Mediterranean river, *Hydrol. Process.*, **22**, 242–253.
- Salvia-Castellví, M., Iffly, J.F., Borght, P. Vander and Hoffmann, L. (2005) Dissolved and particulate nutrient export from rural catchments: a case study from Luxembourg., *Sci. Total Environ.*, **344**, 51–65.

- Sanderman, J. and Amundson, R. (2008) A comparative study of dissolved organic carbon transport and stabilization in California forest and grassland soils, *Biogeochemistry*, **92**, 41–59.
- Sanderman, J., Lohse, K.A., Baldock, J.A. and Amundson, R. (2009) Linking soils and streams: Sources and chemistry of dissolved organic matter in a small coastal watershed, *Water Resour. Res.*, **45**, n/a–n/a.
- Sandford, R.C., Hawkins, J.M.B., Bol, R. and Worsfold, P.J. (2013) Export of dissolved organic carbon and nitrate from grassland in winter using high temporal resolution, in situ UV sensing, *Sci. Total Environ.*, Elsevier B.V., **456-457**, 384–91.
- Sarkkola, S., Koivusalo, H., Laurén, A., Kortelainen, P., Mattsson, T., Palviainen, M., Piirainen, S., Starr, M. and Finér, L. (2009) Trends in hydrometeorological conditions and stream water organic carbon in boreal forested catchments, *Sci. Total Environ.*, Elsevier B.V., **408**, 92–101.
- Schilling, K. and Zhang, Y.-K. (2004) Baseflow contribution to nitrate-nitrogen export from a large, agricultural watershed, USA, *J. Hydrol.*, **295**, 305–316.
- Schindler, D.W., Dillon, P.J. and Schreier, H. (2006) A review of anthropogenic sources of nitrogen and their effects on Canadian aquatic ecosystems, *Biogeochemistry*, **79**, 25–44.
- Schmidt, B.H.M., Wang, C.-P., Chang, S.-C. and Matzner, E. (2010) High precipitation causes large fluxes of dissolved organic carbon and nitrogen in a subtropical montane Chamaecyparis forest in Taiwan, *Biogeochemistry*, **101**, 243–256.
- Schmidt, C. a. and Clark, M.W. (2012) Efficacy of a denitrification wall to treat continuously high nitrate loads, *Ecol. Eng.*, Elsevier B.V., **42**, 203–211.
- Schoumans, O.F. and Groenendijk, P. (2000) Modeling Soil Phosphorus Levels and Phosphorus Leaching from Agricultural Land in the Netherlands, *J. Environ. Qual.*, American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, and Soil Science Society of America, **29**, 111.
- Schulz, M., Kozerski, H.-P., Pluntke, T. and Rinke, K. (2003) The influence of macrophytes on sedimentation and nutrient retention in the lower River Spree (Germany), *Water Res.*, **37**, 569–78.
- Sebestyen, S.D., Boyer, E.W., Shanley, J.B., Kendall, C., Doctor, D.H., Aiken, G.R. and Ohte, N. (2008) Sources, transformations, and hydrological processes that control stream nitrate and dissolved organic matter concentrations during snowmelt in an upland forest, *Water Resour. Res.*, **44**, W12410.
- Seitzinger, S., Harrison, J. a, Böhlke, J.K., Bouwman, a F., Lowrance, R., Peterson, B., Tobias, C. and Van Drecht, G. (2006) Denitrification across landscapes and waterscapes: a synthesis., *Ecol. Appl.*, **16**, 2064–90.
- Sharma, R., Bell, R.W. and Wong, M.T.F. (2015) Phosphorus forms in soil solution and leachate of contrasting soil profiles and their implications for P mobility, *J. Soils Sediments*, **15**, 854–862.
- Sheriff, G. (2005) Efficient Waste? Why Farmers Over-Applied Nutrients and the Implications for Policy Design, *Rev. Agric. Econ.*, **27**, 542–557.

- Shields, C. a., Band, L.E., Law, N., Groffman, P.M., Kaushal, S.S., Savvas, K., Fisher, G.T. and Belt, K.T. (2008) Streamflow distribution of non-point source nitrogen export from urban-rural catchments in the Chesapeake Bay watershed, *Water Resour. Res.*, **44**, 1–13.
- Shigaki, F., Sharpley, A. and Prochnow, L.I. (2007) Rainfall intensity and phosphorus source effects on phosphorus transport in surface runoff from soil trays, *Sci. Total Environ.*, **373**, 334–343.
- Shrestha, S. and Kazama, F. (2007) Assessment of surface water quality using multivariate statistical techniques: A case study of the Fuji river basin, Japan, *Environ. Model. Softw.*, **22**, 464–475.
- Simeonov, V., Stratis, J. a, Samara, C., Zachariadis, G., Voutsas, D., Anthemidis, a, Sofoniou, M. and Kouimtzis, T. (2003) Assessment of the surface water quality in Northern Greece., *Water Res.*, **37**, 4119–24.
- Sindilariu, P.-D., Reiter, R. and Wedekind, H. (2009) Impact of trout aquaculture on water quality and farm effluent treatment options, *Aquat. Living Resour.*, **22**, 93–103.
- Singh, K.P., Malik, A. and Sinha, S. (2005) Water quality assessment and apportionment of pollution sources of Gomti river (India) using multivariate statistical techniques — a case study, **538**, 355–374.
- Smith, R.G., Gross, K.L. and Robertson, G.P. (2008) Effects of Crop Diversity on Agroecosystem Function: Crop Yield Response, *Ecosystems*, **11**, 355–366.
- Sols de Bretagne (2014) Cartographie régionale. <http://www.sols-de-bretagne.fr/>
- Soonthornnonda, P. and Christensen, E.R. (2008) Source apportionment of pollutants and flows of combined sewer wastewater., *Water Res.*, **42**, 1989–98.
- Stewart, M., Cimino, J. and Ross, M. (2007) Calibration of base flow separation methods with streamflow conductivity, *Ground Water*, **45**, 17–27.
- Strack, M., Waddington, J.M., Bourbonniere, R.A., Buckton, E.L., Shaw, K., Whittington, P. and Price, J.S. (2008) Effect of water table drawdown on peatland dissolved organic carbon export and dynamics, *Hydrol. Process.*, **22**, 3373–3385.
- Stutter, M.I., Lumsdon, D.G. and Cooper, R.J. (2007) Temperature and soil moisture effects on dissolved organic matter release from a moorland Podzol O horizon under field and controlled laboratory conditions, *Eur. J. Soil Sci.*, **58**, 1007–1016.
- Stutter, M.I., Langan, S.J. and Cooper, R.J. (2008) Spatial and temporal dynamics of stream water particulate and dissolved N, P and C forms along a catchment transect, NE Scotland, *J. Hydrol.*, **350**, 187–202.
- Sugg, Z. (2007) Assessing U . S . Farm Drainage : Can GIS Lead to Better Estimates of Subsurface Drainage Extent ?, *World Resour. Inst.*, 1–8.
- Sutton, M.A., Howard, C.M, Erisman, J.W., Billen, G., Bleeker, A., Grennfelt, P., van Grinsven, H., Grizzetti, B. (2011) *The European Nitrogen Assessment: Sources, Effects and Policy Perspectives*, Cambridge University Press.

- Svanbäck, A., Ulén, B. and Etana, A. (2014) Mitigation of phosphorus leaching losses via subsurface drains from a cracking marine clay soil, *Agric. Ecosyst. Environ.*, Elsevier B.V., **184**, 124–134.
- Syndicat mixte Arguenon-Penthièvre (2011) *Schéma d'Aménagement et de Gestion des Eaux (SAGE) Arguenon - Baie de la Fesnaye. Etat des lieux et des usages*.
- Szilagyi, J. and Parlange, M. (1998) Baseflow Separation Based on Analytical Solution of the Boussinesq equation, *Journal of Hydrology*, 251–260.
- Tang, J.-L., Zhang, B., Gao, C. and Zepp, H. (2008) Hydrological pathway and source area of nutrient losses identified by a multi-scale monitoring in an agricultural catchment, *Catena*, **72**, 374–385.
- Tanner, C.C., Sukias, J.P.S., Headley, T.R., Yates, C.R. and Stott, R. (2012) Constructed wetlands and denitrifying bioreactors for on-site and decentralised wastewater treatment: Comparison of five alternative configurations, *Ecol. Eng.*, Elsevier B.V., **42**, 112–123.
- Taylor, G.D., Fletcher, T.D., Wong, T.H.F., Breen, P.F. and Duncan, H.P. (2005) Nitrogen composition in urban runoff — implications for stormwater management, *Water Res.*, **39**, 1982–1989.
- Taylor, P.G. and Townsend, A.R. (2010) Stoichiometric control of organic carbon-nitrate relationships from soils to the sea., *Nature*, Nature Publishing Group, **464**, 1178–81.
- Thieu, V., Garnier, J. and Billen, G. (2010) Assessing the effect of nutrient mitigation measures in the watersheds of the Southern Bight of the North Sea., *Sci. Total Environ.*, Elsevier B.V., **408**, 1245–55.
- Thomas, O. and Burgess, C. (2007) *Uv-Visible Spectrophotometry of Water and Wastewater (Livre numérique Google)*.
- Thomas, O. and Theraulaz, F. (2007) *Aggregate organic constituents. In: : Thomas, O., Burgess, C. (Eds.), UV-Visible Spectrophotometry of Water and Wastewater, Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*, Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry, Elsevier.
- Thomas, O., Theraulaz, F., Domeizel, M. and Massiani, C. (1993) UV spectral deconvolution: A valuable tool for waste water quality determination, *Environ. Technol.*, Taylor & Francis Group, **14**, 1187–1192.
- Thomas, O., Jung, A.V., Causse, J., Louyer, M.V., Piel, S., Baurès, E. and Thomas, M.F. (2014) Revealing organic carbon–nitrate linear relationship from UV spectra of freshwaters in agricultural environment, *Chemosphere*, **107**, 115–120.
- Thompson, R.B., Martínez-Gaitan, C., Gallardo, M., Giménez, C. and Fernández, M.D. (2007) Identification of irrigation and N management practices that contribute to nitrate leaching loss from an intensive vegetable production system by use of a comprehensive survey, *Agric. Water Manag.*, **89**, 261–274.
- Tian, S., Youssef, M. a, Skaggs, R.W., Amatya, D.M. and Chescheir, G.M. (2012) Temporal variations and controlling factors of nitrogen export from an artificially drained coastal forest., *Environ. Sci. Technol.*, **46**, 9956–63.

- Tiemeyer, B., Kahle, P. and Lennartz, B. (2006) Nutrient losses from artificially drained catchments in North-Eastern Germany at different scales, *Agric. Water Manag.*, **85**, 47–57.
- Tomer, M.D., Meek, D.W., Jaynes, D.B. and Hatfield, J.L. (2003) Evaluation of Nitrate Nitrogen Fluxes from a Tile-Drained Watershed in Central Iowa, *J. Environ. Qual.*, **32**, 642–653.
- Trevisan, D., Quétin, P., Barbet, D. and Dorioz, J.M. (2012) POPEYE: A river-load oriented model to evaluate the efficiency of environmental policy measures for reducing phosphorus losses, *J. Hydrol.*, Elsevier B.V., **450-451**, 254–266.
- Truman, C.C., Potter, T.L., Nuti, R.C., Franklin, D.H. and Bosch, D.D. (2011) Antecedent water content effects on runoff and sediment yields from two Coastal Plain Ultisols, *Agric. Water Manag.*, Elsevier B.V., **98**, 1189–1196.
- Uchida, T. (2002) Effects of pipe flow and bedrock groundwater on runoff generation in a steep headwater catchment in Ashiu, central Japan, *Water Resour. Res.*, **38**, 1119.
- Uchida, T., Meerveld, H.J. and McDonnell, J.J. (2005) The role of lateral pipe flow in hillslope runoff response: an intercomparison of non-linear hillslope response, *J. Hydrol.*, **311**, 117–133.
- Udawatta, R.P., Motavalli, P.P., Garrett, H.E. and Krstansky, J.J. (2006) Nitrogen losses in runoff from three adjacent agricultural watersheds with claypan soils, *Agric. Ecosyst. Environ.*, **117**, 39–48.
- Umezawa, Y., Hosono, T., Onodera, S., Siringan, F., Buapeng, S., Delinom, R., Yoshimizu, C., Tayasu, I., Nagata, T. and Taniguchi, M. (2009) Erratum to ‘Sources of nitrate and ammonium contamination in groundwater under developing Asian megacities’, *Sci. Total Environ.*, Elsevier B.V., **407**, 3219–3231.
- USEPA (2004) *Report to Congress on the Impacts and Control of CSOs and SSOs. Chapter 5 - Environmental Impacts of CSOs and SSOs.*
- USEPA (2009) Combined Sewer Overflow Controls in Southeast Michigan. http://www.epa.gov/med/grosseile_site/indicators/cso.html
- Vaillant, S., Pouet, M. and Thomas, O. (2002) Basic handling of UV spectra for urban water quality monitoring, *Urban Water*, **4**, 273–281.
- Vázquez, N., Pardo, a., Suso, M.L. and Quemada, M. (2006) Drainage and nitrate leaching under processing tomato growth with drip irrigation and plastic mulching, *Agric. Ecosyst. Environ.*, **112**, 313–323.
- Vidon, P., Allan, C., Burns, D., Duval, T.P., Gurwick, N., Inamdar, S., Lowrance, R., Okay, J., Scott, D., Sebestyen, S. and Low-, R. (2010) Hot spots and hot moments in riparian zones : potential for improved water quality management, *J. Am. Water Resour. Assoc.*, **46**.
- Vongvixay, A. (2012) Mesure et analyse de la dynamique temporelle des flux solides dans les petits bassins versants. Cas d’un bassin versant agricole en région d’élevage (Le Moulinet, Basse-Normandie, France), INSA de Rennes.

- Vuorenmaa, J., Rekolainen, S., Lepistö, A., Kenttämies, K. and Kauppila, P. (2002) Losses of nitrogen and phosphorus from agricultural and forest areas in Finland during the 1980s and 1990s, *Environ. Monit. Assess.*, **76**, 213–248.
- Vymazal, J. (2007) Removal of nutrients in various types of constructed wetlands., *Sci. Total Environ.*, **380**, 48–65.
- Wagenschein, D. and Rode, M. (2008) Modelling the impact of river morphology on nitrogen retention—A case study of the Weisse Elster River (Germany), *Ecol. Modell.*, **211**, 224–232.
- Wagner, L.E., Vidon, P., Tedesco, L.P. and Gray, M. (2008) Stream nitrate and DOC dynamics during three spring storms across land uses in glaciated landscapes of the Midwest, *J. Hydrol.*, **362**, 177–190.
- Wakida, F.T. and Lerner, D.N. (2005) Non-agricultural sources of groundwater nitrate: a review and case study., *Water Res.*, **39**, 3–16.
- Wakida, F.T. and Lerner, D.N. (2006) Potential nitrate leaching to groundwater from house building, *Hydrol. Process.*, **20**, 2077–2081.
- Walling, D.E., Collins, a. L. and Stroud, R.W. (2008) Tracing suspended sediment and particulate phosphorus sources in catchments, *J. Hydrol.*, **350**, 274–289.
- Wang, X., Ma, H., Li, R., Song, Z. and Wu, J. (2012) Seasonal fluxes and source variation of organic carbon transported by two major Chinese Rivers: The Yellow River and Changjiang (Yangtze) River, **26**, 1–10.
- Ward, M.H., deKok, T.M., Levallois, P., Brender, J., Gulis, G., Nolan, B.T. and VanDerslice, J. (2005) Workgroup Report: Drinking-Water Nitrate and Health—Recent Findings and Research Needs, *Environ. Health Perspect.*, **113**, 1607–1614.
- Warrner, T.J., Royer, T. V., Tank, J.L., Griffiths, N.A., Rosi-Marshall, E.J. and Whiles, M.R. (2009) Dissolved organic carbon in streams from artificially drained and intensively farmed watersheds in Indiana, USA, *Biogeochemistry*, **95**, 295–307.
- Wei, L., Zhang, B. and Wang, M. (2007) Effects of antecedent soil moisture on runoff and soil erosion in alley cropping systems, *Agric. Water Manag.*, **94**, 54–62.
- Wei, Y., Davidson, B., Chen, D. and White, R. (2009) Balancing the economic, social and environmental dimensions of agro-ecosystems: An integrated modeling approach, *Agric. Ecosyst. Environ.*, **131**, 263–273.
- White, W.A.. T.A.T.E.G.W.J.. and L.R.H. (1993) Trends and status of wetland and aquatic habitats in the Galveston Bay System, Texas, Galveston Bay National Estuary Program.
- Wiegner, T.N., Tubal, R.L. and MacKenzie, R.A. (2009) Bioavailability and export of dissolved organic matter from a tropical river during base- and stormflow conditions, *Limnol. Oceanogr.*, **54**, 1233–1242.
- Wilson, H.F. and Xenopoulos, M.A. (2008) Effects of agricultural land use on the composition of fluvial dissolved organic matter, *Nat. Geosci.*, Nature Publishing Group, **2**, 37–41.

- Wilson, H.F., Saiers, J.E., Raymond, P.A. and Sobczak, W. V (2013) Hydrologic Drivers and Seasonality of Dissolved Organic Carbon Concentration , Nitrogen Content , Bioavailability , and Export in a Forested New England Stream, 604–616.
- Withers, P.J. a. and Jarvie, H.P. (2008) Delivery and cycling of phosphorus in rivers: a review., *Sci. Total Environ.*, Elsevier B.V., **400**, 379–95.
- Wolf, K.L., Noe, G.B. and Ahn, C. (2013) Hydrologic Connectivity to Streams Increases Nitrogen and Phosphorus Inputs and Cycling in Soils of Created and Natural Floodplain Wetlands, *J. Environ. Qual.*, **42**, 1245–1255.
- Wollheim, W.M., Pellerin, B. a., Vörösmarty, C.J. and Hopkinson, C.S. (2005) N Retention in Urbanizing Headwater Catchments, *Ecosystems*, **8**, 871–884.
- Wu, L., Long, T., Liu, X. and Guo, J. (2012) Impacts of climate and land-use changes on the migration of non-point source nitrogen and phosphorus during rainfall-runoff in the Jialing River Watershed, China, *J. Hydrol.*, Elsevier B.V., **475**, 26–41.
- Xu, N. and Saiers, J.E. (2010) Temperature and hydrologic controls on dissolved organic matter mobilization and transport within a forest topsoil., *Environ. Sci. Technol.*, American Chemical Society, **44**, 5423–9.
- Zhang, Q., Streets, D.G., Carmichael, G.R., He, K.B., Huo, H., Kannari, A., Klimont, Z., Park, I.S. and Reddy, S. (2009) Asian emissions in 2006 for the NASA INTEX-B mission, *Atmos. Chem. Pysics*, **9**, 5131–5153.
- Zhang, R., Li, Q., Chow, T.L., Li, S. and Danielescu, S. (2013) Baseflow separation in a small watershed in New Brunswick, Canada, using a recursive digital filter calibrated with the conductivity mass balance method, *Hydrol. Process.*, **27**, 2659–2665.
- Zheng, F.-L., Huang, C.-H. and Norton, L.D. (2004) Effects of near-surface hydraulic gradients on nitrate and phosphorus losses in surface runoff., *J. Environ. Qual.*, **33**, 2174–82.
- Zhou, F., Huang, G.H., Guo, H., Zhang, W. and Hao, Z. (2007) Spatio-temporal patterns and source apportionment of coastal water pollution in eastern Hong Kong., *Water Res.*, **41**, 3429–39.
- Zhou, J.-B., XI, J.-G., CHEN, Z.-J. and LI, S.-X. (2006) Leaching and Transformation of Nitrogen Fertilizers in Soil After Application of N with Irrigation : A Soil Column Method, *Pedosphere*, **16**, 245–252.
- Zhu, Q., Schmidt, J.P. and Bryant, R.B. (2012) Hot moments and hot spots of nutrient losses from a mixed land use watershed, *J. Hydrol.*, **414-415**, 393–404.
- Ziegler, S.E. and Brisco, S.L. (2004) Relationships between the isotopic composition of dissolved organic carbon and its bioavailability in contrasting Ozark streams, *Hydrobiologia*, **513**, 153–169.

Annexes

Annexe 1 Calage du filtre récursif d'Eckhardt sur les données de conductivité électrique

Les résultats obtenus par cette méthode ont été comparés à ceux obtenus par une méthode mathématique utilisant un filtre récursif: la méthode d'Eckhardt (Eckhardt, 2005). L'avantage de cette dernière est de pouvoir obtenir des résultats sur les périodes pour lesquelles aucune observation n'est disponible (ex : données historiques, problèmes techniques sur les stations de mesure lors des expérimentations...). Le calage de ce type de filtre par un traceur est recommandé par plusieurs auteurs (Eckhardt, 2005; Lott and Stewart, 2013; Stewart et al., 2007; Zhang et al., 2013) car au moins un des paramètres du filtre repose sur une valeur arbitraire, dépendante du bassin versant. Sur la station AG4, le meilleur calage ($BFI_{max} = 0,85$; $a = 0,9$, pas de temps : 10 min) permet de bien restituer la dynamique globale du débit d'eau « ancienne » pendant les crues (Figure 78).

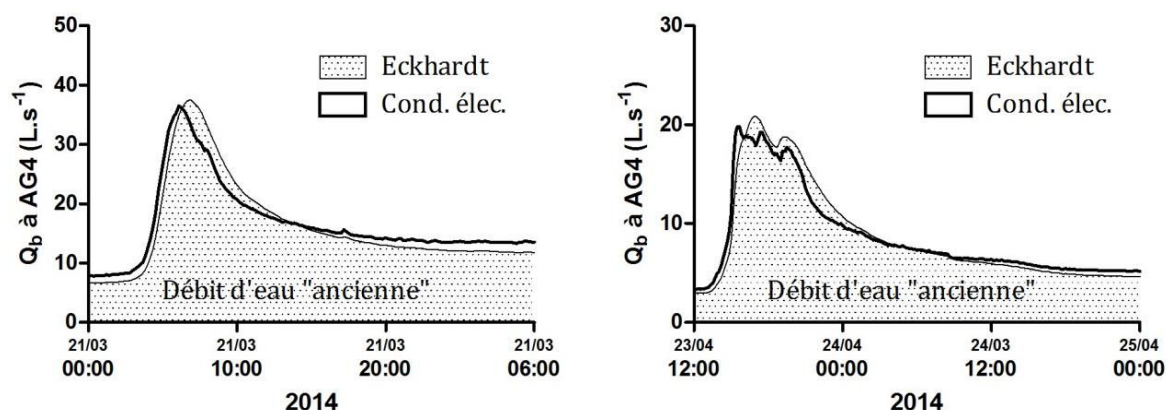


Figure 78 Exemples de calage de résultat du filtre récursif d'Eckhardt par rapport aux résultats obtenu par la conductivité électrique pour les crues du 21/03/14 et 23/04/14 à AG4

Cependant, un décalage est observé entre les maximums de débit d'eau nouvelle. Etant donnée la contribution globalement faible de l'eau nouvelle durant les crues, ce décalage impacte fortement la corrélation entre les débits d'eau nouvelle calculés via la méthode de la conductivité électrique et les débits d'eau nouvelle calculés via la méthode de Eckhardt, alors que les débits de base calculés par les deux méthodes sont très bien corrélés (Figure 79). On évitera donc d'utiliser le filtre de Eckhardt pour étudier la dynamique des nutriments en crue, liées à des variations très fines des paramètres hydrologiques, mais il pourra cependant être utilisé afin d'estimer les contributions globales de l'eau nouvelle pour les crues dont les données expérimentales sont indisponibles.

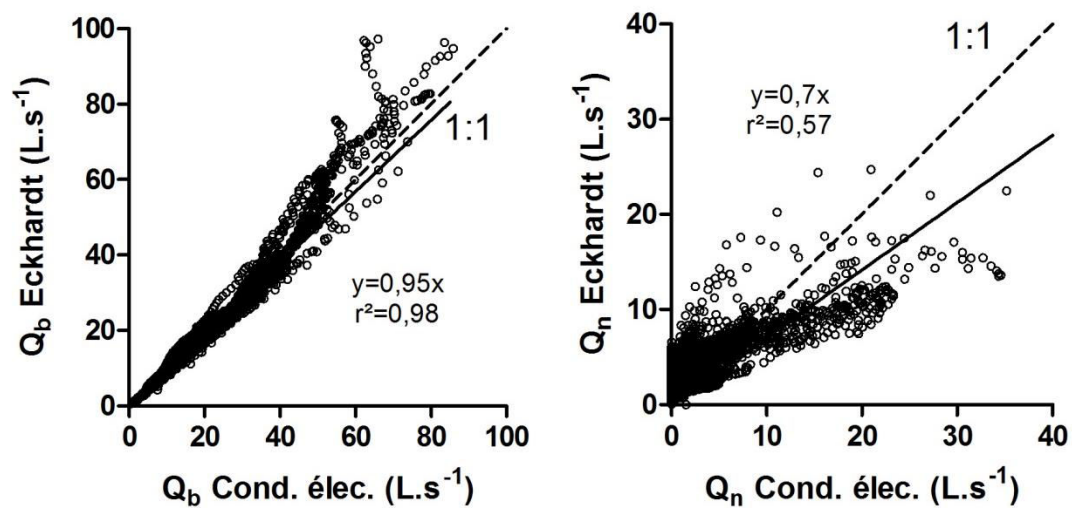


Figure 79 Corrélations entre : 1) le débit d'eau ancienne (Q_b) estimé par la méthode de la conductivité électrique et le débit d'eau ancienne estimé par la méthode de Eckhardt ; 2) le débit d'eau nouvelle (Q_n) estimé par la méthode de la conductivité électrique et le débit d'eau nouvelle estimé par la méthode de Eckhardt

Annexe 2 Statistiques sur les stations de prélèvement lors des campagnes de prélèvement par temps sec (Nutriments et MES en mg.L-1 ; Température en °C ; Conductivité Electrique en $\mu\text{S.cm}^{-1}$; Redox en mV ; % O2 en % ; Turbidité en NTU)

Moyenne Ic																
Point	NH ₄ -N	N _{org}	NO ₃ -N	NO ₂ -N	NT	COD	COT	PO ₄ -P	P ₂ O ₅	MES	Temp	CE	pH	Redox	% O2	Turb
AI2	0,01	0,8	11,2	0,03	12,3	2,9	4,1	0,46	0,51	8	11,7	380	7,33	216	83,5	6
AI4	0,01	0,7	12,0	0,01	12,9	2,4	3,1	0,03	0,05	9	11,7	409	7,74	205	96,2	13
AI5	0,01	0,2	15,7	0,01	16,3	0,7	1,5	0,04	0,05	5	11,5	377	7,47	202	97,1	3
AI6	0,01	0,4	13,1	0,00	13,9	1,4	1,8	0,03	0,03	4	12,1	361	7,52	198	95,8	4
AIeT	0,02	1,4	3,4	0,01	3,3	7,1	7,6	0,38	0,49	20	14,9	451	7,86	189	89,7	26
I1	0,01	0,5	10,7	0,00	11,6	2,5	2,2	0,03	0,03	4	11,4	350	7,48	217	94,7	2
I3	0,01	0,3	11,5	0,02	12,1	2,6	3,6	0,14	0,17	10	11,6	375	7,37	207	91,1	9
I5	0,01	0,5	12,0	0,01	12,4	2,4	3,7	0,11	0,14	10	11,9	392	7,64	198	96,1	10
I6	0,01	0,7	12,5	0,01	13,1	2,1	2,9	0,07	0,09	5	12,1	385	7,71	194	97,2	6
I7b	0,02	0,5	12,3	0,01	12,6	2,5	3,7	0,07	0,09	6	12,3	396	7,69	201	98,0	8
I10	0,01	0,5	11,6	0,01	11,3	2,9	3,6	0,08	0,11	4	13,6	405	7,81	189	97,4	6
I12	2,84	1,2	10,0	0,23	13,7	5,0	6,2	1,16	1,25	6	14,1	702	7,50	178	82,6	9
R1	0,01	0,3	12,6	0,00	10,7	2,0	2,0	0,02	0,04	4	11,8	403	7,35	197	95,0	7
R2	0,01	0,3	12,1	0,01	12,4	2,4	3,0	0,09	0,12	5	12,9	414	7,76	199	97,4	7
C1	0,01	0,3	9,5	0,01	8,5	2,2	2,5	0,03	0,03	4	12,3	434	7,22	200	91,6	3
C2	0,01	0,6	11,9	0,01	12,4	2,2	3,7	0,13	0,16	5	12,8	443	7,91	196	98,5	6
Moyenne Frémur																
Point	NH ₄ -N	N _{org}	NO ₃ -N	NO ₂ -N	NT	COD	COT	PO ₄ -P	P ₂ O ₅	MES	Temp	CE	pH	Redox	% O2	Turb
AF2			2,8			9,4					14,4	364	7,67	134	81,1	23
AF3	12,40	5,9	4,1	0,27	21,3	15,4	28,1	0,19		41	12,5	653	7,58	111	52,7	32
AF4	0,02	0,5	7,3	0,01	3,4	6,1	3,6	0,94	0,14	17	14,3	585	7,90	168	92,6	16
AF5	0,09	1,2	5,4	0,02	3,9	8,5	11,2	0,38	0,28	10	12,5	453	7,84	103	87,9	25
AF6	0,01	0,4	16,9	0,01	18,2	4,3	3,4	0,14	0,08	2	13,3	567	7,79	167	93,2	3
AF9	0,01	0,7	8,8	0,01	8,9	7,3	5,4	0,30	0,06	4	16,2	619	8,11	170	91,6	8
F2	0,02	0,4	14,7	0,01	17,2	3,2	3,1	0,15	0,12	21	12,6	398	7,36	175	95,8	23
F3	0,07	0,6	13,3	0,06	16,4	4,7	4,0	0,15	0,22	21	14,7	402	7,52	193	95,0	27
F6	0,03	0,8	9,7	0,03	10,8	6,7	5,3	0,21	0,23	8	13,9	461	7,67	173	84,0	11
F8	0,02	0,7	9,8	0,03	10,6	6,6	5,0	0,22	0,21	6	13,9	475	7,61	175	85,3	11
F9	0,02	0,7	11,3	0,03	11,8	6,4	5,1	0,20	0,19	12	14,4	496	7,75	179	90,9	12
G1			0,4			20,1					12,7	250	7,00	96	70,1	27
G2			4,4			11,4					12,5	378	7,40	114	83,3	25
G3	0,02	1,0	11,0	0,03	9,8	9,7	9,5	0,21	0,12	17	14,5	463	7,44	185	79,8	15
G7	0,03	0,9	14,6	0,04	14,5	5,9	6,2	0,16	0,32	10	13,9	510	7,43	173	84,4	14
AG4	0,02	0,6	16,2	0,05	19,2	4,4	3,7	0,15	0,14	7	13,5	452	7,66	178	88,9	12

Minimum Ic																
Point	NH ₄ -N	N _{org}	NO ₃ -N	NO ₂ -N	NT	COD	COT	PO ₄ -P	P ₂ O ₅	MES	Temp	CE	pH	Redox	% O2	Turb
AI2	0,01	0,5	9,3	0,01	10,6	2,3	3,1	0,37	0,43	6	8,3	354	6,64	110	72,0	4
AI4	0,01	0,2	10,5	0,01	10,9	1,8	2,4	0,03	0,05	7	8,2	387	7,22	81	93,4	8
AI5	0,01	0,2	14,7	0,01	15,5	0,4	0,9	0,03	0,04	3	9,8	357	6,98	65	93,4	0
AI6	0,01	0,2	12,2	0,00	13,2	1,0	1,2	0,03	0,03	3	9,1	343	7,08	60	93,3	1
AIEt	0,01	0,7	0,3	0,00	2,1	3,1	4,3	0,16	0,27	6	11,2	405	7,25	34	83,6	10
I1	0,01	0,2	9,4	0,00	11,1	1,9	1,6	0,02	0,02	2	8,8	328	7,03	118	91,4	0
I3	0,01	0,2	9,4	0,01	10,2	1,9	2,7	0,10	0,13	6	8,0	340	6,91	62	86,6	7
I5	0,01	0,2	9,7	0,01	10,1	2,0	2,6	0,08	0,13	8	8,3	368	7,03	82	91,2	5
I6	0,01	0,5	9,9	0,01	10,7	1,7	1,9	0,06	0,08	3	8,5	350	7,18	52	92,9	4
I7b	0,01	0,2	9,4	0,01	9,9	1,8	1,9	0,06	0,08	4	8,6	382	6,65	59	94,0	5
I10	0,01	0,2	7,5	0,01	8,2	2,4	2,3	0,07	0,10	3	9,3	382	7,13	35	89,2	0
I12	0,01	-0,4	6,6	0,02	11,3	3,3	3,7	0,32	0,36	4	9,7	461	6,83	20	62,6	5
R1	0,01	0,2	10,1	0,00	6,5	1,6	1,4	0,01	0,02	2	9,6	383	6,95	38	91,8	4
R2	0,01	0,2	3,4	0,01	8,6	2,0	2,5	0,06	0,09	4	8,9	385	7,22	51	94,0	4
C1	0,01	0,2	1,8	0,00	1,9	1,8	1,5	0,02	0,03	2	8,9	376	6,69	13	87,9	0
C2	0,01	0,5	3,0	0,01	9,0	1,8	2,4	0,08	0,12	4	8,9	367	7,34	43	96,5	3
Minimum Frémur																
Point	NH ₄ -N	N _{org}	NO ₃ -N	NO ₂ -N	NT	COD	COT	PO ₄ -P	P ₂ O ₅	MES	Temp	CE	pH	Redox	% O2	Turb
AF2			-0,3			8,7					10,9	333	7,45	58	55,8	14
AF3	0,01	-0,5	1,0	0,25	18,8	4,4	21,0	0,17	2,66	26	1,4	440	7,30	34	32,5	14
AF4	0,01	0,2	-0,2	0,00	0,5	4,8	2,0	0,34	0,08	6	9,6	546	7,34	26	84,2	4
AF5	0,09	1,2	2,5	0,02	3,9	5,4	11,2	0,38	0,28	10	9,4	404	7,43	27	65,0	1
AF6	0,01	0,2	13,6	0,01	11,9	2,2	1,9	0,12	0,07	1	9,7	525	7,47	27	87,6	0
AF9	0,01	0,6	5,5	0,00	8,3	3,7	4,7	0,25	0,04	2	11,9	531	7,25	10	88,7	0
F2	0,01	0,2	7,3	0,01	16,4	2,7	2,5	0,14	0,10	17	10,3	370	6,90	72	93,0	12
F3	0,01	0,5	10,1	0,05	15,4	3,6	2,3	0,14	0,17	6	10,3	375	6,73	50	89,5	9
F6	0,01	0,6	6,4	0,02	8,1	5,6	3,6	0,19	0,18	3	9,8	390	7,19	30	71,9	4
F8	0,01	0,5	6,7	0,02	8,5	5,8	3,8	0,21	0,16	3	9,9	380	7,05	20	72,3	0
F9	0,01	0,6	7,2	0,02	8,3	5,5	3,9	0,17	0,14	2	10,0	440	7,21	17	74,9	0
G1			0,3			18,4			0,00		9,0	234	6,56	71	53,1	20
G2			3,4			9,6			0,00		9,2	358	7,05	78	76,5	16
G3	0,01	0,6	3,2	0,02	4,6	5,2	4,1	0,16	0,10	8	11,1	435	6,88	29	60,9	0
G7	0,01	0,7	8,6	0,02	9,9	4,6	3,5	0,12	0,17	5	9,9	374	6,84	17	62,9	6
AG4	0,01	0,2	8,1	0,02	16,5	2,5	2,6	0,13	0,13	4	9,6	47	7,23	15	79,4	0

Maximum Ic																
Point	NH ₄ -N	N _{org}	NO ₃ -N	NO ₂ -N	NT	COD	COT	PO ₄ -P	P ₂ O ₅	MES	Temp	CE	pH	Redox	% O2	Turb
AI2	0,01	1,0	13,4	0,05	13,6	4,7	6,5	0,53	0,58	11	13,7	400	7,72	323	98,0	8
AI4	0,01	1,3	13,0	0,01	13,7	3,8	4,7	0,03	0,06	12	13,9	434	7,95	331	102,3	23
AI5	0,02	0,2	17,1	0,02	17,0	1,1	2,0	0,04	0,06	8	13,5	396	7,80	331	99,5	6
AI6	0,01	0,9	13,8	0,01	14,6	2,2	2,5	0,03	0,04	6	13,5	377	7,97	329	97,4	8
AIEt	0,03	2,4	7,3	0,02	3,8	10,2	9,7	0,63	0,71	56	17,9	499	8,48	308	96,0	110
I1	0,01	1,2	11,5	0,01	11,9	3,7	4,1	0,04	0,05	6	13,5	377	7,86	322	98,6	6
I3	0,01	0,7	12,6	0,02	12,8	4,6	5,9	0,19	0,22	12	14,1	401	7,75	322	95,4	11
I5	0,01	0,8	12,9	0,02	13,5	4,7	6,0	0,14	0,15	14	14,1	414	7,95	331	101,4	18
I6	0,01	1,1	13,3	0,01	14,5	4,5	5,4	0,07	0,09	6	14,0	436	7,94	327	101,9	15
I7b	0,03	0,8	13,1	0,02	13,9	5,0	6,1	0,08	0,11	7	14,8	440	8,07	335	103,1	17
I10	0,01	0,8	14,2	0,02	12,7	5,6	6,4	0,10	0,13	5	19,0	416	8,24	310	104,4	10
I12	8,31	4,7	11,0	0,70	18,2	7,9	9,5	2,79	2,80	10	18,2	1456	7,89	306	101,7	18
R1	0,01	0,7	14,0	0,01	14,1	3,7	2,7	0,03	0,05	7	13,6	418	8,16	313	101,7	9
R2	0,01	0,6	14,1	0,01	14,3	5,2	4,1	0,11	0,14	6	18,0	519	8,06	340	100,0	10
C1	0,01	0,7	10,7	0,01	11,1	3,5	4,5	0,05	0,04	7	14,0	449	8,13	299	101,7	12
C2	0,01	0,6	13,5	0,02	13,8	4,0	6,0	0,17	0,19	7	17,9	461	8,21	313	103,2	10
Maximum Frémur																
Point	NH ₄ -N	N _{org}	NO ₃ -N	NO ₂ -N	NT	COD	COT	PO ₄ -P	P ₂ O ₅	MES	Temp	CE	pH	Redox	% O2	Turb
AF2			5,1			10,8					18,5	392	8,20	202	91,8	33
AF3	22,76	16,4	6,7	0,32	26,4	35,0	40,1	0,22	####	70	17,0	1002	8,39	188	83,5	82
AF4	0,04	1,0	12,7	0,01	7,1	8,8	7,7	1,87	0,21	31	17,6	762	8,78	303	99,2	78
AF5	0,09	1,2	8,0	0,02	3,9	11,7	11,2	0,38	0,28	10	16,5	537	8,42	227	93,8	47
AF6	0,01	0,6	20,3	0,03	21,2	13,5	5,0	0,16	0,08	3	15,5	630	8,43	299	95,6	5
AF9	0,01	0,8	10,0	0,02	10,1	10,0	6,5	0,36	0,07	5	19,3	701	9,06	297	96,0	15
F2	0,03	0,6	16,8	0,02	17,7	3,8	3,5	0,15	0,13	26	14,8	449	7,84	281	99,9	34
F3	0,19	1,1	16,4	0,07	17,3	6,4	7,2	0,16	0,31	44	18,2	463	8,23	302	104,3	50
F6	0,04	1,1	10,9	0,03	12,3	9,7	8,9	0,25	0,29	18	16,8	521	8,46	304	96,0	16
F8	0,03	1,0	10,7	0,04	11,6	10,6	8,0	0,25	0,28	7	16,6	531	8,42	301	99,7	28
F9	0,04	1,0	12,7	0,03	13,3	9,0	7,8	0,25	0,22	29	17,7	564	8,48	296	107,7	33
G1			0,6			22,5			0,00		15,5	269	7,63	114	84,0	32
G2			5,9			12,8			0,00		15,6	416	7,94	185	89,4	34
G3	0,03	1,6	14,1	0,05	14,1	27,1	16,2	0,27	0,14	25	17,1	515	7,73	299	88,1	33
G7	0,04	1,3	22,7	0,05	17,3	8,9	11,0	0,20	0,55	19	16,8	625	8,45	305	96,6	30
AG4	0,04	0,9	19,5	0,05	21,2	10,9	6,0	0,16	0,16	12	15,9	516	8,35	304	93,8	20

Ecart-type Ic																
Point	NH ₄ -N	N _{org}	NO ₃ -N	NO ₂ -N	NT	COD	COT	PO ₄ -P	P ₂ O ₅	MES	Temp	CE	pH	Redox	% O2	Turb
AI2	0,00	0,2	1,2	0,02	1,3	0,6	1,6	0,07	0,07	2	1,7	13	0,26	67	6,6	1
AI4	0,00	0,5	0,8	0,00	1,3	0,5	1,1	0,00	0,00	2	1,7	12	0,24	83	2,4	4
AI5	0,01	0,0	0,6	0,01	0,6	0,2	0,5	0,01	0,01	3	0,9	11	0,22	89	1,8	2
AI6	0,00	0,3	0,5	0,00	0,6	0,3	0,6	0,00	0,00	1	1,4	10	0,23	90	1,4	2
AIEt	0,01	0,7	2,2	0,01	0,8	1,9	2,4	0,24	0,24	24	2,0	25	0,31	90	3,4	24
I1	0,00	0,5	0,7	0,00	0,4	0,5	1,3	0,01	0,01	2	1,5	13	0,23	62	2,4	2
I3	0,00	0,2	0,9	0,01	1,3	0,7	1,6	0,04	0,04	3	1,8	16	0,24	80	2,0	1
I5	0,00	0,2	0,9	0,01	1,6	0,6	1,6	0,02	0,01	3	1,9	12	0,30	81	2,2	3
I6	0,00	0,3	0,9	0,00	1,6	0,6	1,7	0,00	0,00	2	1,8	19	0,21	89	2,3	3
I7b	0,01	0,3	0,9	0,00	1,8	0,9	2,0	0,01	0,01	1	2,0	13	0,39	94	2,5	3
I10	0,00	0,2	1,2	0,00	2,1	0,7	1,9	0,02	0,01	1	2,4	8	0,29	90	3,6	2
I12	3,78	2,4	1,1	0,32	3,1	1,6	2,5	1,15	1,13	3	2,3	301	0,30	91	12,8	4
R1	0,00	0,2	0,9	0,00	3,5	0,5	0,6	0,01	0,01	2	1,4	11	0,26	80	2,6	2
R2	0,00	0,2	2,4	0,00	2,6	0,8	0,8	0,02	0,02	1	2,3	29	0,22	93	1,6	2
C1	0,00	0,2	2,2	0,00	4,5	0,4	1,3	0,01	0,00	2	1,3	17	0,39	64	3,3	3
C2	0,00	0,1	2,5	0,00	2,3	0,6	1,6	0,05	0,03	1	2,3	21	0,23	93	1,8	2
Ecart-type Frémur																
Point	NH ₄ -N	N _{org}	NO ₃ -N	NO ₂ -N	NT	COD	COT	PO ₄ -P	P ₂ O ₅	MES	Temp	CE	pH	Redox	% O2	Turb
AF2			2,0			0,7					2,4	17	0,27	54	11,3	7
AF3	11,51	9,2	2,1	0,04	4,4	9,1	10,5	0,03	1,98	25	4,2	198	0,29	45	17,0	22
AF4	0,01	0,3	5,3	0,00	3,3	1,2	2,7	0,74	0,06	10	2,6	61	0,37	91	3,6	19
AF5			2,1			1,6					2,0	37	0,28	69	8,8	15
AF6	0,00	0,2	2,4	0,01	4,3	2,8	1,7	0,02	0,01	1	1,7	28	0,27	89	2,3	2
AF9	0,00	0,1	1,4	0,01	0,8	1,2	0,9	0,05	0,01	1	2,2	48	0,41	93	1,8	5
F2	0,01	0,2	3,1	0,00	0,6	0,3	0,5	0,01	0,01	4	1,2	23	0,27	66	2,2	6
F3	0,08	0,3	2,3	0,01	0,9	1,0	2,3	0,01	0,07	17	2,4	26	0,38	81	4,9	11
F6	0,01	0,2	1,3	0,00	1,9	1,2	2,5	0,02	0,05	7	2,2	33	0,30	94	7,0	3
F8	0,01	0,3	1,2	0,01	1,4	1,2	2,0	0,02	0,05	2	2,1	33	0,31	97	7,4	7
F9	0,01	0,2	1,5	0,00	2,3	1,0	1,8	0,04	0,03	12	2,3	29	0,30	96	8,1	7
G1			0,1			1,7					2,3	14	0,35	15	11,6	4
G2			0,9			1,2					2,0	23	0,27	36	4,3	6
G3	0,01	0,5	2,8	0,02	4,8	5,9	6,2	0,05	0,02	9	2,1	24	0,27	93	9,6	8
G7	0,01	0,3	3,1	0,01	3,5	1,1	3,5	0,03	0,18	6	2,1	53	0,38	100	8,7	6
AG4	0,01	0,3	2,7	0,01	2,0	1,9	1,5	0,01	0,01	4	2,0	114	0,29	106	3,9	5

Annexe 3 Statistiques sur les stations de prélèvement lors des campagnes de prélèvement par temps de pluie
(Nutriments et MES en mg.L-1 ; Température en °C ; Conductivité Electrique en µS.cm-1 ; Redox en mV ; % O2 en % ; Turbidité en NTU)

Moyenne Ic																
Point	NH ₄ -N	N _{org}	NO ₃ -N	NO ₂ -N	NT	COD	COT	PO ₄ -P	P ₂ O ₅	MES	Temp	CE	pH	Redox	% O2	Turb
AI2	0,32	1,2	6,9	0,09	8,3	6,8	8,6	0,21	0,27	18	10,8	321	7,19	210	80,7	29
AI4	0,02	0,9	8,6	0,02	9,6	5,2	6,9	0,04	0,08	19	10,2	373	7,47	203	94,4	31
AI5	0,09	0,4	13,4	0,03	14,0	2,6	3,3	0,05	0,09	13	10,4	376	7,28	211	94,9	18
AI6	0,05	0,8	10,6	0,02	11,2	3,7	5,9	0,04	0,08	18	10,7	340	7,41	201	95,2	22
AIEt	0,29	1,4	6,3	0,08	7,7	6,4	7,1	0,24	0,37	21	11,9	432	7,70	208	92,3	30
I1	0,03	1,0	7,2	0,01	8,6	6,7	8,2	0,03	0,07	16	9,9	308	7,32	231	93,6	25
I3	0,07	1,1	7,7	0,02	8,9	6,9	8,6	0,07	0,14	25	10,0	331	7,26	208	90,8	30
I5	0,05	1,4	8,5	0,02	9,9	6,1	8,4	0,07	0,16	46	10,2	348	7,50	207	96,0	32
I6	0,05	1,0	9,5	0,02	10,4	4,9	7,1	0,06	0,13	30	10,5	351	7,53	195	96,2	33
I7b	0,06	1,1	9,4	0,02	10,3	5,0	7,5	0,07	0,13	30	10,5	364	7,57	224	97,2	34
I10	0,05	1,0	9,0	0,03	9,8	5,1	7,1	0,07	0,14	34	10,8	374	7,59	211	95,9	35
I12	1,18	1,3	8,6	0,05	11,1	5,6	8,1	0,24	0,57	37	11,0	464	7,53	204	91,3	31
R1	0,06	1,0	8,9	0,01	10,2	5,0	7,5	0,04	0,10	35	10,2	361	7,33	237	94,6	30
R2	0,05	1,1	9,4	0,02	10,3	4,8	7,0	0,07	0,14	31	10,6	364	7,61	206	97,1	37
C1	0,02	0,7	6,6	0,01	7,3	4,4	5,1	0,03	0,06	16	10,6	358	7,27	240	92,9	30
C2	0,04	0,8	9,3	0,03	10,0	4,2	5,3	0,08	0,14	24	10,8	395	7,66	207	97,5	26
Moyenne Frémur																
Point	NH ₄ -N	N _{org}	NO ₃ -N	NO ₂ -N	NT	COD	COT	PO ₄ -P	P ₂ O ₅	MES	Temp	CE	pH	Redox	% O2	Turb
AF2	0,07	1,1	4,6	0,04	5,6	9,4	10,5	0,30	0,20	22	10,6	380	7,37	191	84,9	29
AF3	3,41	4,4	5,2	0,14	13,2	17,5	21,0	0,21	1,24	32	11,5	574	7,37	175	72,8	40
AF4	0,08	1,8	8,2	0,04	9,6	8,3	9,9	0,21	0,27	11	11,4	510	7,80	185	94,4	19
AF5	0,06	1,4	6,9	0,04	8,6	9,8	12,8	0,21	0,32	24	10,6	500	7,61	170	91,9	23
AF6	0,06	1,1	11,8	0,03	12,1	6,9	8,1	0,18	0,17	23	11,4	541	7,63	196	93,3	16
AF9	0,06	1,1	8,3	0,03	8,6	8,1	7,9	0,23	0,12	17	13,0	587	7,97	197	92,4	21
F2	0,39	1,2	12,6	0,05	13,4	5,4	8,3	0,16	0,24	35	11,2	400	7,13	184	94,1	31
F3	0,18	1,4	8,8	0,05	9,5	8,5	11,8	0,19	0,27	24	11,7	418	7,29	221	88,9	28
F6	0,22	1,6	8,1	0,05	9,4	9,3	12,1	0,20	0,31	28	11,2	456	7,50	203	89,2	26
F8	0,18	1,5	8,2	0,04	9,3	9,2	11,9	0,20	0,29	37	11,2	465	7,49	213	89,3	27
F9	0,15	1,5	8,8	0,06	9,9	9,2	12,2	0,19	0,27	36	11,1	473	7,49	215	90,9	29
G1	0,53	1,8	0,8	0,02	3,1	17,6	22,2	0,22	0,19	26	9,9	282	7,05	170	75,3	27
G2	0,30	1,6	2,2	0,08	4,4	15,5	19,9	0,21	0,23	15	10,2	352	7,14	178	85,9	32
G3	0,92	3,2	7,2	0,05	10,5	11,9	15,8	0,19	0,49	19	11,9	451	7,38	224	85,1	24
G7	0,24	1,4	10,1	0,09	11,6	9,0	11,7	0,17	0,22	24	11,5	492	7,39	219	86,7	24
AG4	0,10	1,2	13,6	0,06	14,5	7,2	9,7	0,15	0,23	20	11,4	513	7,44	218	89,6	23

Minimum Ic																
Point	NH ₄ -N	N _{org}	NO ₃ -N	NO ₂ -N	NT	COD	COT	PO ₄ -P	P ₂ O ₅	MES	Temp	CE	pH	Redox	% O2	Turb
AI2	0,01	0,6	4,1	0,02	6,2	3,3	3,7	0,09	0,12	7	7,4	245	6,48	111	73,1	5
AI4	0,01	0,5	5,7	0,01	7,3	1,3	3,3	0,02	0,03	6	4,7	316	7,03	70	89,4	13
AI5	0,01	0,0	11,1	0,01	12,5	0,7	1,2	0,02	0,04	3	6,1	354	6,66	61	89,8	0
AI6	0,01	0,2	8,7	0,01	9,6	0,9	1,5	0,03	0,04	5	5,5	304	6,74	63	92,4	2
AIEt	0,01	0,7	2,1	0,01	3,0	3,1	4,7	0,08	0,14	10	5,7	398	6,89	23	83,7	10
I1	0,01	0,2	4,5	0,00	6,5	2,4	2,7	0,02	0,01	4	3,9	239	6,85	90	86,0	1
I3	0,01	0,2	5,2	0,01	7,2	2,6	3,1	0,04	0,07	9	4,2	270	6,66	80	87,1	10
I5	0,01	0,2	5,7	0,01	7,6	2,8	3,5	0,04	0,07	9	4,7	290	6,87	56	92,1	8
I6	0,01	0,2	6,9	0,01	9,0	2,6	3,4	0,03	0,07	11	6,4	306	6,92	3	90,0	6
I7b	0,01	0,2	6,8	0,01	8,6	2,4	3,0	0,04	0,06	7	7,2	315	6,97	75	95,0	7
I10	0,01	0,5	6,4	0,01	7,5	2,8	3,1	0,04	0,07	5	5,7	333	6,69	32	88,5	6
I12	0,04	-0,1	6,2	0,02	7,4	3,6	5,2	0,06	0,10	10	5,9	354	6,59	-19	71,0	9
R1	0,01	0,6	5,8	0,01	8,7	2,6	3,7	0,02	0,05	8	5,1	303	6,65	-63	90,0	9
R2	0,01	0,6	6,7	0,01	7,8	3,0	4,0	0,03	0,06	6	5,3	302	6,86	39	91,6	6
C1	0,01	0,2	4,1	0,01	4,9	2,3	2,0	0,02	0,03	2	5,3	239	6,46	-42	89,8	0
C2	0,01	0,4	5,1	0,01	5,8	2,7	3,3	0,04	0,06	6	6,3	281	7,01	36	92,9	4
Minimum Frémur																
Point	NH ₄ -N	N _{org}	NO ₃ -N	NO ₂ -N	NT	COD	COT	PO ₄ -P	P ₂ O ₅	MES	Temp	CE	pH	Redox	% O2	Turb
AF2	0,01	0,2	1,1	0,02	1,4	7,1	7,5	0,22	0,09	1	6,0	359	6,89	71	72,8	2
AF3	0,31	-1,8	1,4	0,02	3,9	7,1	10,7	0,11	0,08	16	5,2	399	7,02	73	40,1	20
AF4	0,01	0,9	4,9	0,01	6,9	5,4	3,9	0,14	0,14	3	5,9	340	7,23	68	70,9	5
AF5	0,02	0,6	4,6	0,03	5,5	5,2	9,2	0,15	0,11	10	6,2	435	7,17	83	87,4	8
AF6	0,01	0,2	6,6	0,01	8,5	3,0	2,4	0,13	0,08	3	7,3	461	7,08	80	87,1	0
AF9	0,01	0,5	5,3	0,00	6,6	6,9	5,2	0,18	0,07	1	7,1	483	7,43	58	86,4	1
F2	0,04	0,5	7,8	0,02	9,7	2,2	3,2	0,14	0,14	18	7,9	358	6,63	77	91,2	12
F3	0,01	0,6	4,2	0,03	6,5	5,3	5,0	0,15	0,20	10	6,3	369	6,71	70	81,4	20
F6	0,01	0,8	5,5	0,02	7,6	6,2	6,0	0,15	0,24	4	6,4	416	6,93	103	76,2	11
F8	0,01	0,6	5,7	0,00	7,9	6,0	4,3	0,14	0,18	4	6,6	423	6,81	78	77,4	7
F9	0,01	0,8	5,9	0,02	7,9	5,9	4,6	0,14	0,18	4	6,9	421	6,52	68	86,3	7
G1	0,01	1,4	-0,3	0,00	1,5	12,2	12,0	0,16	0,10	8	5,0	232	6,80	67	43,8	5
G2	0,05	-0,8	-0,3	0,01	3,5	10,5	10,9	0,17	0,16	1	5,1	279	6,74	75	71,9	10
G3	0,01	0,7	3,6	0,01	5,5	5,7	5,6	0,16	0,08	4	8,3	360	6,83	80	73,2	9
G7	0,01	0,6	-0,3	0,03	9,5	5,7	5,1	0,14	0,16	4	7,0	438	6,57	73	76,0	8
AG4	0,01	0,9	-0,3	0,03	12,1	3,5	4,8	0,12	0,14	3	7,1	455	6,82	79	82,2	6

Maximum Ic																
Point	NH ₄ -N	N _{org}	NO ₃ -N	NO ₂ -N	NT	COD	COT	PO ₄ -P	P ₂ O ₅	MES	Temp	CE	pH	Redox	% O2	Turb
AI2	1,60	2,3	10,1	0,22	10,8	14,0	15,1	0,49	0,63	39	14,8	372	7,72	401	85,4	95
AI4	0,07	1,3	12,2	0,04	12,6	11,0	10,5	0,12	0,16	50	14,7	433	7,77	375	97,5	78
AI5	0,31	1,0	15,9	0,05	16,6	5,2	7,4	0,09	0,17	28	12,8	401	7,56	367	99,1	47
AI6	0,16	1,3	13,4	0,06	13,7	7,1	10,0	0,06	0,15	43	14,3	376	7,77	365	97,2	79
AIEt	1,82	3,3	9,2	0,21	10,7	12,1	16,5	0,76	1,27	38	17,8	506	8,74	356	97,7	74
I1	0,16	1,5	11,0	0,02	11,3	10,7	15,3	0,07	0,15	39	14,3	360	7,88	460	96,5	92
I3	0,25	1,9	11,6	0,08	12,4	12,4	14,7	0,12	0,29	57	14,8	386	7,74	397	92,6	80
I5	0,23	4,7	11,9	0,04	12,7	9,8	19,6	0,13	0,35	230	15,0	401	7,80	375	97,9	99
I6	0,33	1,8	12,6	0,04	13,4	7,9	14,0	0,15	0,31	110	14,7	393	7,92	360	101,2	151
I7b	0,34	2,1	12,5	0,05	12,9	8,5	16,1	0,19	0,39	120	14,9	406	7,93	366	98,6	157
I10	0,23	1,8	11,5	0,05	12,0	7,4	13,5	0,12	0,31	130	16,1	407	7,94	357	98,5	161
I12	8,08	5,5	10,3	0,10	17,1	7,1	14,1	1,63	4,01	150	16,7	749	7,86	356	98,4	94
R1	0,36	1,6	12,0	0,02	12,4	8,7	14,5	0,09	0,24	130	14,6	405	7,93	500	98,7	87
R2	0,23	2,0	12,1	0,06	12,9	7,2	11,5	0,14	0,23	81	15,2	405	7,91	363	99,4	126
C1	0,07	1,3	9,8	0,02	10,1	6,4	9,3	0,06	0,13	58	15,0	425	7,89	489	95,3	80
C2	0,12	1,7	11,6	0,08	12,1	7,9	8,8	0,19	0,29	57	15,4	441	8,01	356	100,8	61
Maximum Frémur																
Point	NH ₄ -N	N _{org}	NO ₃ -N	NO ₂ -N	NT	COD	COT	PO ₄ -P	P ₂ O ₅	MES	Temp	CE	pH	Redox	% O2	Turb
AF2	0,16	1,6	8,0	0,07	8,1	11,8	14,0	0,46	0,30	37	15,0	421	7,68	356	89,6	91
AF3	16,00	29,6	9,6	0,30	40,9	42,2	51,4	0,24		66	16,5	946	7,74	304	94,4	78
AF4	0,28	3,7	12,5	0,16	16,1	13,4	15,1	0,34	0,39	25	17,0	633	8,22	304	100,1	51
AF5	0,12	1,9	12,5	0,06	13,8	12,8	16,2	0,26	0,59	37	14,2	594	7,83	313	94,8	48
AF6	0,33	1,8	18,7	0,09	18,5	11,4	15,4	0,21	0,34	110	15,8	624	7,91	312	96,8	70
AF9	0,18	1,7	10,0	0,06	10,9	9,8	10,8	0,26	0,17	38	19,2	690	8,67	308	97,6	64
F2	1,62	1,6	16,1	0,08	17,3	9,3	12,6	0,18	0,52	60	14,4	449	7,50	328	96,4	50
F3	0,43	2,0	14,9	0,08	15,6	13,5	18,4	0,21	0,30	45	17,5	664	7,66	377	95,8	45
F6	0,88	2,6	11,1	0,10	12,0	12,8	17,5	0,23	0,41	84	16,5	558	7,90	320	95,6	76
F8	0,69	2,1	11,1	0,10	11,3	13,4	18,1	0,24	0,44	120	16,3	555	7,90	333	94,4	85
F9	0,68	2,4	12,5	0,10	12,5	13,1	19,6	0,23	0,44	120	16,9	570	7,89	338	96,1	94
G1	2,60	2,3	2,0	0,05	5,7	20,8	28,1	0,47	0,27	110	12,1	361	7,47	315	84,6	51
G2	1,23	3,2	5,4	0,49	6,3	18,9	23,5	0,41	0,40	26	13,9	487	7,47	320	92,3	61
G3	2,38	17,8	13,9	0,10	28,5	16,8	21,3	0,30	3,74	31	16,5	551	7,75	328	91,7	42
G7	0,54	2,7	20,2	0,13	15,8	12,5	17,4	0,22	0,30	52	16,4	568	8,07	336	93,7	53
AG4	0,23	1,6	24,3	0,10	17,4	10,6	14,2	0,19	0,34	41	16,0	575	7,97	333	98,8	49

Ecart-type Ic																
Point	NH ₄ -N	N _{org}	NO ₃ -N	NO ₂ -N	NT	COD	COT	PO ₄ -P	P ₂ O ₅	MES	Temp	CE	pH	Redox	% O2	Turb
AI2	0,47	0,6	2,1	0,06	1,5	3,2	3,5	0,13	0,15	11	2,1	45	0,36	75	4,0	28
AI4	0,02	0,3	2,0	0,01	1,7	2,6	2,6	0,03	0,04	13	2,7	35	0,23	84	2,0	20
AI5	0,11	0,3	1,6	0,01	1,3	1,3	1,9	0,02	0,04	8	1,7	14	0,26	87	2,4	15
AI6	0,05	0,4	1,6	0,02	1,3	1,8	2,9	0,01	0,03	11	2,3	23	0,28	84	1,4	19
AIEt	0,53	0,9	2,5	0,06	2,8	2,4	3,3	0,23	0,34	8	3,6	30	0,48	87	4,4	20
I1	0,04	0,4	2,1	0,01	1,8	2,6	3,5	0,02	0,05	10	2,8	36	0,26	103	2,7	27
I3	0,09	0,4	2,1	0,02	1,8	2,9	3,7	0,03	0,07	14	2,8	36	0,29	87	1,6	20
I5	0,07	1,2	1,9	0,01	2,0	2,4	4,8	0,04	0,10	68	2,8	35	0,28	87	1,7	26
I6	0,10	0,5	1,8	0,01	1,6	1,7	3,2	0,03	0,07	30	2,5	30	0,29	93	2,6	37
I7b	0,10	0,7	2,0	0,01	1,6	1,9	3,7	0,05	0,10	34	2,2	31	0,30	77	1,3	42
I10	0,06	0,4	1,6	0,01	1,2	1,5	3,1	0,03	0,07	40	3,0	22	0,41	83	2,9	41
I12	2,50	1,5	1,2	0,03	3,4	1,1	2,7	0,49	1,21	46	3,1	112	0,34	92	9,4	29
R1	0,11	0,4	1,8	0,01	1,3	1,8	3,2	0,02	0,06	37	2,6	34	0,37	135	2,3	22
R2	0,07	0,4	1,6	0,01	1,3	1,3	2,4	0,03	0,06	29	2,9	32	0,30	90	2,2	35
C1	0,02	0,4	2,1	0,00	1,6	1,3	2,5	0,01	0,03	18	2,5	57	0,41	128	1,6	28
C2	0,04	0,4	1,8	0,02	1,8	1,4	1,6	0,04	0,07	18	2,7	41	0,28	87	2,1	19
Ecart-type Frémur																
Point	NH ₄ -N	N _{org}	NO ₃ -N	NO ₂ -N	NT	COD	COT	PO ₄ -P	P ₂ O ₅	MES	Temp	CE	pH	Redox	% O2	Turb
AF2	0,05	0,4	1,8	0,01	1,8	1,5	2,6	0,08	0,06	12	2,5	21	0,23	78	5,4	25
AF3	4,75	9,0	2,3	0,10	10,9	11,5	14,2	0,05	1,86	17	3,2	191	0,21	66	18,6	18
AF4	0,10	1,0	2,4	0,05	2,6	2,3	3,9	0,05	0,09	8	3,2	73	0,27	78	7,9	15
AF5	0,03	0,4	2,5	0,01	2,6	2,5	2,1	0,04	0,16	8	2,1	54	0,18	69	2,7	10
AF6	0,10	0,5	3,6	0,02	3,5	2,8	4,1	0,03	0,08	34	2,5	42	0,23	78	2,9	19
AF9	0,07	0,4	1,4	0,02	1,5	0,9	2,1	0,02	0,04	15	3,8	53	0,33	77	3,2	19
F2	0,51	0,4	2,5	0,02	2,8	2,1	3,2	0,01	0,12	15	1,9	24	0,23	83	1,6	11
F3	0,14	0,6	3,2	0,02	3,0	2,7	4,9	0,02	0,03	11	3,1	77	0,29	87	4,0	9
F6	0,30	0,5	1,9	0,03	1,5	2,3	3,8	0,03	0,06	25	3,0	39	0,29	78	6,2	21
F8	0,26	0,5	1,8	0,03	1,3	2,5	4,9	0,03	0,08	39	3,1	34	0,29	80	5,3	26
F9	0,19	0,5	2,3	0,03	1,6	2,3	4,9	0,02	0,08	38	3,2	37	0,37	83	3,2	27
G1	0,88	0,3	0,6	0,02	1,3	2,6	4,8	0,10	0,05	34	2,2	35	0,19	74	12,0	13
G2	0,41	1,1	1,3	0,15	1,0	2,5	3,8	0,08	0,07	8	2,5	64	0,21	67	5,4	14
G3	0,87	5,1	3,2	0,04	6,6	4,1	5,6	0,04	1,14	9	2,8	49	0,26	80	5,6	11
G7	0,17	0,6	4,9	0,04	2,3	2,4	3,7	0,02	0,04	16	2,8	33	0,42	84	5,5	14
AG4	0,08	0,2	5,7	0,02	1,6	2,1	2,6	0,02	0,06	13	2,6	36	0,29	81	4,9	14

Annexe 4 Ordre des concentrations maximales (Crues, Février-Juin 2014)

Le Tableau 21 présente l'ordre des concentrations maximales de chaque forme de nutriments en fonction de la date de crue pour les stations AF6, AG4 et F9. Sur la station AF6, la turbidité, les concentrations en PO₄-P, PP et COD ont des ordres relativement similaires. Cette similarité suggère que la contribution de l'eau nouvelle à l'export de nutriments est importante sur cette station. En effet, le PP est exporté soit par resuspension des sédiments de la rivière, soit par érosion de particules riches en PP. Le COD est exporté soit par drainage des horizons du sol riches en carbone organique, soit par la contribution d'eau nouvelle mais pas par resuspension des sédiments.

Tableau 21 Ordre décroissant des concentrations maximales en nutriments et en turbidité selon la date de crue à la station AF6

	Turbidité	NH₄-N	N_{org}	NO₂-N	PO₄-P	PP	COD	COP
12/02	1	8	4	8	1	1	1	4
28/02	3	2	3	5	3	4	3	6
21/03	4	1	5	1	6	3	4	3
03/04	5	4	1	4	2	5	5	5
21/04	6	3	6	3	5	6	6	2
23/04	2	5	2	2	4	2	2	1
01/05	7	6	7	7	8	7	8	7
04/06	8	7	8	6	7	8	7	8

Sur AG4, l'ordre des concentrations maximales est différent (Tableau 22). Par exemple, les concentrations en COD sont classées 1 et 3 respectivement pour le 12/02 et le 28/02 sur AF6, mais 6 et 7 sur AG4. Les concentrations en COP sont classées 2 pour le 21/04 sur AF6 mais 8 sur AG4. Les ordres des concentrations en PO₄-P, PP, COD et turbidité sont également moins cohérents, ce qui pourrait indiquer que les processus de resuspension des sédiments de la rivière sont plus importants dans ce sous-BV.

Tableau 22 Ordre décroissant des concentrations maximales en nutriments et en turbidité selon la date de crue à la station AG4

	Turbidité	NH₄-N	N_{org}	NO₂-N	PO₄-P	PP	COD	COP
12/02	2	5	3	2	4	1	6	1
28/02	8	8	8	3	8	8	7	6
21/03	1	7	5	8	3	3	3	5
03/04	6	3	1	6	6	2	5	2
21/04	4	1	7	7	5	6	4	8
23/04	3	6	4	5	2	4	1	3
01/05	7	4	6	1	7	7	8	7
04/06	5	2	2	4	1	5	2	4

Annexe 5 Sens des hystérésis pendant les crues de Février-Juin 2014

Le Tableau 23 présente le sens des hystérésis des différentes formes de nutriments pour toutes les crues échantillonnées de Février à Juin 2014. Les tendances générales du sens des hystérésis, liées à ce tableau, sont synthétisées dans le Tableau 18 de ce mémoire.

Tableau 23 Sens des hystérésis des différentes formes de nutriments en fonction du débit (Q) et de la contribution de l'eau nouvelle (% Qn) pendant les crues de Février-Juin 2014. H : Horaire ; H/L : Horaire mais presque linéaire ; A : Antihoraire ; A/L : Antihoraire mais presque linéaire ; L : Linéaire ; // : comportement atypique, pas d'hystérésis ; - : pas de relation ; ND : Donnée non disponible

Paramètre	Hydro.	Station	12/02	28/02	21/03	03/04	21/04	23/04	01/05	04/06
NO ₃ -N	Q	AF6	H	L	A	H	H	H	H	H
		AG4	H	L	H	H	H	H	H	H
		F9	ND	A	H	H	H	H	H	ND
	% Q _n	AF6	H	A	A/L	H	H/L	H/L	-	H
		AG4	H	A	A/L	H	H/L	H/L	L	ND
		F9	ND	A	A/L	H	H	H/L	ND	ND
COD	Q	AF6	A	A/L	A	A	A	A	-	A
		AG4	A	L	A	A	A	A	A	A
		F9	ND	H	A	A	A	A	A	A
	% Q _n	AF6	A	H	A	A	A/L	A	-	A
		AG4	A	H	L	A	A/L	A	A/L	ND
		F9	ND	H	A/L	A	A	A	ND	ND
COP	Q	AF6	H	H	H	A/L	A/L	A	-	-
		AG4	H	H	H	A/L	H	H	A	A
		F9	ND	//	H	A/L	A/L	A/L	-	ND
	% Q _n	AF6	H	H	H	H	H	H	H	H
		AG4	H	H	H	H	H	H	H	H
		F9	H	H	H	H	H	H	H	H
PO ₄ -P	Q	AF6	A	A	A	A	A	A	A	A
		AG4	L	L	A	A	A	A	A	A
		F9	ND	//	A/L	A	A	A	-	ND
	% Q _n	AF6	A	H	A	A	H/L	L	-	L
		AG4	L	H	H	H	H/L	L	L	ND
		F9	H	H	H	H	A	H	-	ND
PP	Q	AF6	H	H	H/L	A	A	A	-	L
		AG4	H	H	H	A	H	H	A	A
		F9	ND	//	H/L	A	A	A	H	ND
	% Q _n	AF6	H	H	L	L	H	H	-	H/L
		AG4	H	H	H	H	H	H	H/L	ND
		F9	ND	H	H	H	H	H	-	ND
Turbidité	Q	AF6	H	H	H	A	A	A	A	A/L
		AG4	H	H/L	H/L	A	H	H	A	ND
		F9	ND	//	H/L	A	A	A	A	ND
	% Q _n	AF6	H	H	H	H	H	H	H	H
		AG4	H	H	H	H	H	H	H	H
		F9	H	H	H	H	H	H	H	H

Annexe 6 Application des données de fertilisation 2013 à la période d'expérimentation 2014

L'hypothèse posée est que le premier facteur expliquant les dates de fertilisation est la pluviométrie. Le but est donc d'obtenir les cumuls de fertilisation entre chaque pluie supérieure à 5 mm. S'il n'existe pas d'incohérences majeures entre la pluviométrie et les dates des fertilisations, on peut donc appliquer les données de fertilisation 2013 à l'année météorologique 2014. Afin de vérifier la pertinence de cette démarche, une vérification est effectuée sur une partie de la SAU pour laquelle on a pu obtenir les données de fertilisation 2013 et 2014. Sur la Figure 80, on observe effectivement que toutes les périodes de fertilisation importante se situent entre 2 pluies de plus de 5 mm, et que les périodes de pluviométrie importante ne comportent aucune fertilisation de plus de 1 % de la surface épandue totale pendant la période étudiée.

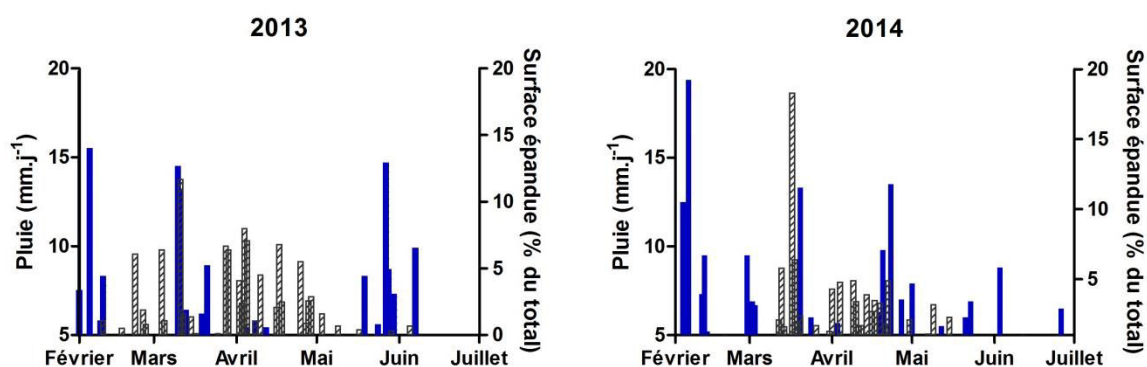


Figure 80 Comparaison des dates de fertilisation et de la pluviométrie sur le BV du Frémur pour les périodes Février-Juillet 2013 et 2014, pour un échantillon de données commun

En comparant ensuite toutes les données obtenues à partir des cahiers de fertilisation 2013 et la pluie 2014, on n'observe pas d'incohérence significative (Figure 81).

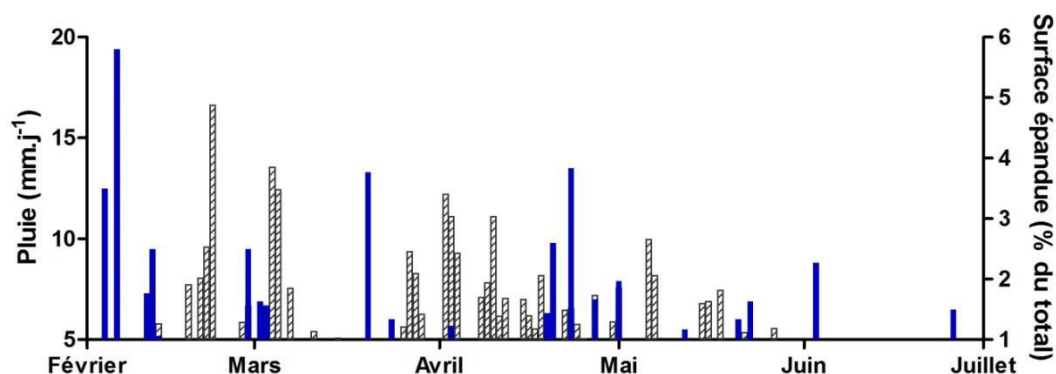


Figure 81 Comparaison des données de fertilisation issues des cahiers de fertilisation 2013 et de la pluviométrie 2014 sur le BV du Frémur pour la période Février-Juillet

Annexe 7 Fertilisation journalière sur les bassins versants de l'Ic et du Frémur

La Figure 82 présente le calcul de fertilisation journalière sur chaque culture à partir des données des cahiers de fertilisation et des pratiques moyennes calculées pour chaque culture (Tableau 10). La Figure 57 de ce mémoire a été produite à partir de la somme de ces fertilisations entre chaque pluies ou groupes de pluie supérieurs à 5 mm.

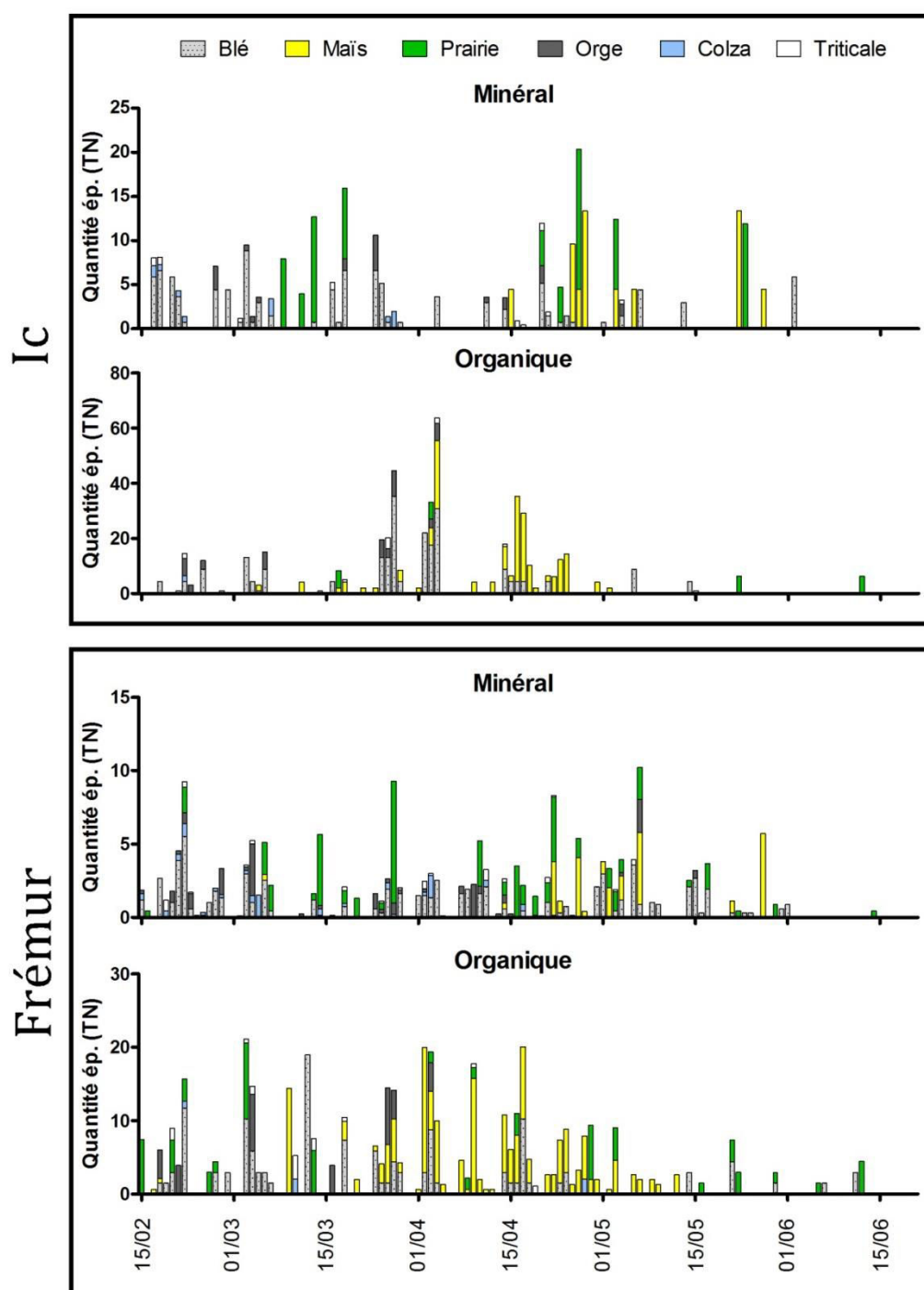


Figure 82 Fertilisation journalière sur l'Ic et le Frémur sur la période Février-Juin 2014

Annexe 8 Données de base utilisées pour les calculs de flux de nutriments générés théoriquement par les stations d'épuration mises en place sur les bassins versants de l'Ic et du Frémur

Le Tableau 24 présente la fraction décantable des différents paramètres pour les eaux usées traitées par les stations d'épuration. Ce pourcentage correspond donc à l'efficacité minimale de traitement de ces paramètres.

Tableau 24 Qualité des eaux urbaines brutes (Degremont, 2005)

Paramètres	Domaine de variation	Fraction décantable (%)
MES (mg.L ⁻¹)	150 à 500	50 à 70 %
DCO (mg O ₂ .L ⁻¹)	300 à 1000	25 à 40
DBO ₅ (mg O ₂ .L ⁻¹)	100 à 400	25 à 40
NK (mg.L ⁻¹)	30 à 100	8 à 12 %
NH ₄ -N (mg.L ⁻¹)	20 à 80	0
P (mg.L ⁻¹)	4 à 18	10 à 20 %

Le Tableau 25 présente une estimation du ratio DBO₅/COT. Ce ratio permet d'estimer les flux de Carbone exportés par les STEP à partir de la valeur de DBO₅.

Tableau 25 Comparaison des ratios entre paramètres globaux dans les eaux usées urbaines (Metcalf et Eddy, 2005)

Type d'eaux usées	DBO ₅ /COT
Eaux brutes	1,2-2
Eaux décantées (après décantation primaire)	0,8-2
Eaux traitées (boues activées)	0,2-0,5

L'équivalent-habitant (EH) correspondant à une charge organique biodégradable ayant une demande biochimique en oxygène de cinq jours (DBO₅) de 60 grammes d'oxygène par jour (Directive européenne du 2 mai 1991). La charge journalière entrante sur la station est donc calculée avec la formule :

$$Charge\ estimée = EH * 60\ gDBO_5.j^{-1}$$

On estime également qu'un habitant rejette (Degremont, 2005 et AERM et AERMC, 2005) :

- 150 L/habitant/j
- 10 à 15 g/habitant/jour de NTK - **10 g en milieu rural**
- 2.5 à 3 g/habitant/jour de P - **2 g en milieu rural**

Le Tableau 26 présente les performances attendues des stations d'épuration mises en place sur les bassins versants de l'Ic et du Frémur.

Tableau 26 Performances attendues des stations d'épuration mises en place sur les BV de l'Ic et du Frémur

Procédés	Efficacité d'élimination	Références
Boues activées <ul style="list-style-type: none"> • <i>Aération prolongée (Nitrification-Dénitrification)</i> • <i>+ déphosphatation et filtration membranaire</i> 	<ul style="list-style-type: none"> - DBO5 : 90 % - NK : 90 % - NGL 60-75 % - P : 20 % max - P : > 80 % 	Degremont (2005) AERM (2007)
Disques biologiques	<ul style="list-style-type: none"> - DBO5 : 80 % - NK : 30 % à 75 % - NGL : 30 à 50 % - P : 25 % 	Alexandre et al. (1998) Deronzier et al. (2001) Gervasi et Molle (2012)
Lit Bactérien - Forte Charge	<ul style="list-style-type: none"> - DBO5 : 60-90 % (moy : 75%) - Pas de nitrification - P : 20 % max 	Degremont (2005)
Filtres plantés de macrophytes <ul style="list-style-type: none"> • <i>Filtre Planté de Roseaux Vertical (FPRV) (2 étages)</i> • <i>Filtre Planté de Roseaux Horizontal (FPRH) peu développé</i> • <i>Lit planté de macrophytes</i> 	<ul style="list-style-type: none"> - DBO5 : 80 à 95 % (selon nombre d'étages) (moy : 87,5%) - NK : > 80 % - NK < 8 mg NK/L pour les FPRV - Si étage FPRH : NGL 45% (sinon pas de dénitrification) - P : 30 % (pour filtres d'âge inférieure à 7 ans) puis quasi nulle voire relargage 	Boutin et al. (2007) Liénard et al. (2004) MAP (2007) Liénard et al. (2004) AERM et AERMC (2005)
Lagunage naturel	<ul style="list-style-type: none"> - Elimination de la DBO₅ : 90 % - NK de 60 à 75 % (selon la saison) - NGL : 60 à 70 % (NH₄⁺ en sortie) - P : 60 à 70 % 	Molle (2012) Deronzier et al. (2001) Boutin et al. (2007) Liénard et al. (2004) CEMAGREF (1997)

Références

AERM (2007) Les procédés d'épuration des petites collectivités du bassin Rhin-Meuse, éléments de comparaison technique et économique. Document technique, 173p.

Agence de l'Eau Loire-Bretagne, AR Satese et OIEau (2008) Bilan de fonctionnement des procédés de traitement des eaux usées pour les stations d'épuration de petite capacité du bassin Loire-Bretagne. Recommandations pour l'exploitation des filtres plantés de roseaux à écoulement vertical et Synthèse bibliographique. Rapport 105p.

Boutin C., Lienard A. et Molle P. (2007) Les filtres plantés de roseaux, le lagunage naturel et leurs associations : comment ? pourquoi ? disponible sur : <http://sinfotech.cemagref.fr/asp/index.asp>

Gervasi C. et Molle P. (2012) Association de disques biologiques et de lits de clarification-séchage plantés de roseaux Procédé ECODISKÒM Biodimac (Société MSE). Rapport d'études Irstea. 57p.

Degrémont (2005) Mémento Technique de l'eau (Tomes 1 et 2).

Alexandre O, Boutin C, Duchène P, Lagrange C, Lakel A, Liénard A, Orditz D. (1998) Filières d'épuration adaptées aux petites collectivités Edition: Document technique FNDAE n° 22, Cemagref Editions 96p.

Deronzier G., Schétrite S., Racault Y., Canler J-P, Liénard A., Héduit A., Duchène Ph. (2001) Traitement de l'azote dans les stations d'épuration biologique des petites collectivités. Edition: Document technique FNDAE n° 25, Cemagref, 79p.

AERM et AERMC (2005) Epuration des eaux usées domestiques par filtres plantés de macrophytes. Recommandations techniques pour la réalisation et la conception. Ouvrage Collectif. 45 p.

Liénard A, Boutin C., Molle P., Racault Y., Brissaud F. et Picot B. (2004) Filtres Plantés de Roseaux à flux vertical et lagunage naturel en traitement d'eaux usées domestiques en France: comparaison des performances et des contraintes d'exploitation en termes de pérennité et fiabilité. Édition: Ingénieries n° spécial.

Metcalf et Eddy, Inc (2005) Wastewater Engineering – Treatment and Reuse. Ed. McGraw Hill, Fourth edition.

MAP (2007). Ministère de l'Agriculture et de la Pêche. Cadre guide pour un cahier des clauses techniques particulières (CCTP) - Filtres plantés de roseaux. 76 p.

Molle P., Lienard A., Boutin C., Merlin G. et Iwema A. (2004) Traitement des eaux usées par marais artificiels : état de l'art et performances des filtres plantés de roseaux en France. Ingénieries EAT, n°spécial 2004, 23-32

Molle, Pascal (2012) Les filtres plantés de roseaux : évolution de la recherche et tendances actuelles,[en ligne], *Revue SET*, 2012, no. 09, p. 24-31. Disponible sur : <http://www.set-revue.fr/les-filtres-plantes-de-roseaux-evolution-de-la-recherche-et-tendances-actuelles> (consulté le 29/03/2015).

Molle P. (2012) Déphosphatation des eaux usées par filtres plantés garnis de phosphorites. Recommandations pour le développement de la filière. Disponible sur : <http://epnac.irstea.fr>

CEMAGREF, SATESE, École nationale de la Santé Publique, Agences de l'eau (1997) Le lagunage naturel : les leçons tirées de 15 ans de pratique en France, Co-éditions Cemagref Éditions, Agence de l'eau Loire-Bretagne, Antony, France, 60 p.

Racault Y et Boutin C. (2004) Le lagunage naturel en France. Etat de l'art et tendances. Ingénieries N° Spécial. p77-86.

Annexe 9 Impact de la STEP d'Hénansal sur la qualité de l'eau à AF3

La Figure 83 présente l'impact de la STEP d'Hénansal sur la qualité de l'eau pendant l'été 2013 (mai-août) à la station AF3, de manière similaire à la Figure 45 qui présente l'impact de la STEP de Binic sur la qualité de l'eau de l'Ic pendant la même période.

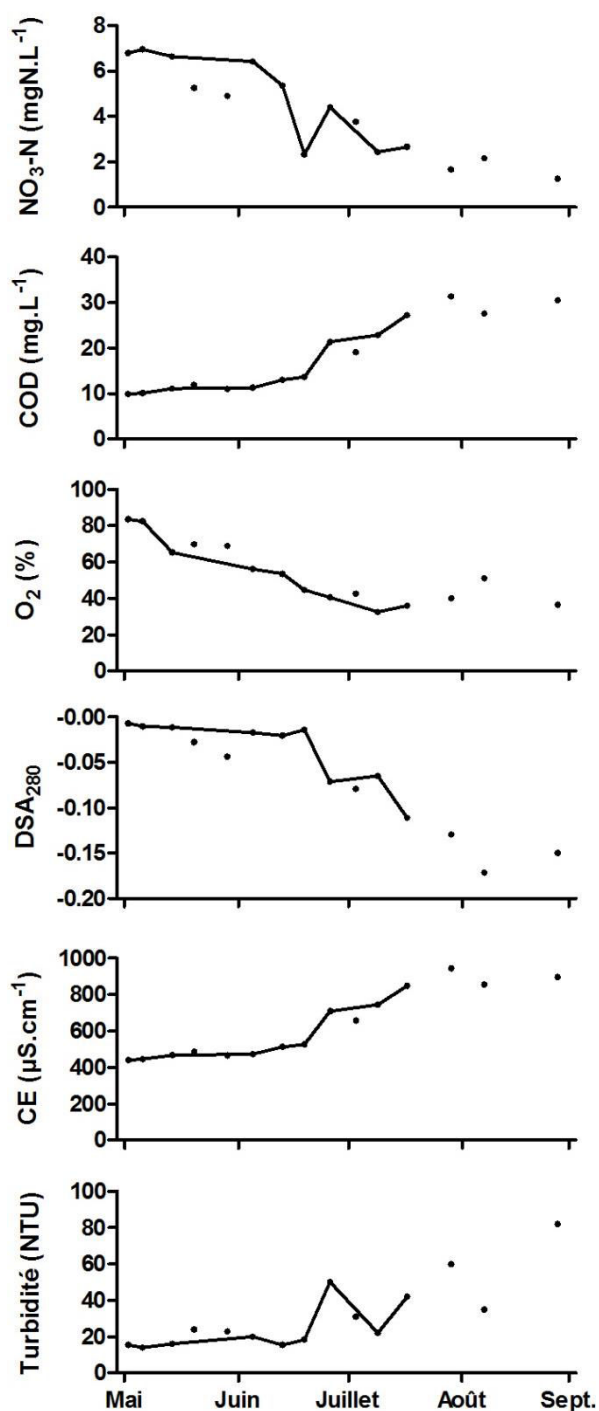


Figure 83 Impact de la STEP d'Hénansal sur la qualité de l'eau à la station AF3 pendant l'été 2013 (mai-août).

CE : Conductivité électrique ; O₂ : Taux de saturation en oxygène ; Conso. : Consommation ; Avant STEP : Prélèvements réalisés à la station I10 ; Après STEP : Prélèvements réalisés à la station I12. Points reliés : prélèvements par temps sec ; Points non reliés : Prélèvements par temps de pluie

VU :

Le Directeur de Thèse

Olivier THOMAS



VU :

Le Responsable de l'École Doctorale

VU pour autorisation de soutenance

Rennes, le

Le Président de l'Université de Rennes 1

Guy CATHELINEAU

VU après soutenance pour autorisation de publication :

Le Président de Jury,
(Nom et Prénom)